

고주파 연면방전체를 이용한 NH₃ 처리성능에 관한 연구

이 주 상

신성기술연구소 환경개발부

A Study on Removal Performance of NH₃ Odor Gas Using High Frequency Surface Discharge Body

Ju Sang Lee

Dept. of Environmental Development, Shingsung Technology Reaseach Inc.

Abstract

The purpose of this study was to evaluate the decomposition efficiency of NH₃ odor gas using high frequency surface discharge body. The results from this study are as follows;

1. Voltage and frequency of electric elements have effects on removal of NH₃ odor. The higher these two elements were set up, the more efficiently deodorizing processing worked. In this experiment, the optimum voltage and frequency applicable were observed around AC 6.0 kVp-p and 24.0 kHz respectively.
2. The temperature, humidity and residence time were observed strong variables for NH₃ removal process. Its performance had limits at high temperature and humidity conditions. The longer the residence time continued, the more efficiently deodorization process worked. The experimental results showed that the deodorization was efficiently processed under such conditions as 30.0°C in temperature, 60rh% in humidity and 0.3 sec in residence time.
3. It was observed that in deodorization experiment, NH₃ odor gas was perfectly decomposed under the concentration condition below 15.0ppm. Moreover it was considered as economic and practical in terms of maintenance cost when compared with other deodorization methods.

1. 서 론

산업사회의 발달과 국민경제가 급속히 성장하면서 쾌적한 생활공간을 요구하는 경향이 강하게 나타나고 있다. 이 중에서 인간의 5각중에 있는 취각을 자극하는 냄새에 대해서 소음·진동의 감각공해와 같이 많은 민원의 대상이 되고 있다. 일선기관에서 접수된 실태조사에 따르면, 전체 환경관련의 악취민원 발생건수는 매년 증가하고 있는 실정이며¹⁾, 환경부에서도 악취발생업소를 중점관리하고 있으며, 종전의 관능법으로 악취를 측정하던 것을 암모니아, 황화수소 및 메틸메르캅탄 등의 악취물질측정에 대해 기기분석법으로 정량화하여 대기환경보전법으로 규제하고 있다²⁾.

그러나 악취처리기술의 개발이 지연되고 있는 원인은 악취물질의 농도가 비교적 낮고 다성분으로 혼합되어 있거나, 악취가스의 발생량 및 성분농도가 크게 변동하는 사업장이 많이 있기 때문이다³⁾. 이러한 악취물질을 제거하는 기존의 기술로는 활성탄에 의한 흡착, 약액세정, 연소 등 물리·화학적 처리와 토양미생물을 이용하는 생물학적 처리로 나눌 수 있다. 물리·화학적 탈취방법은 악취의 부하변동에 대응하기 쉽다는 장점을 가진 반면, 설치비가 비싸며, 활성탄, 약액, 연료 등 소모성 재료를 필요로 하고 2차오염물질에 의한 시설의 부식이 크고 소모된 재료의 재생, 처리후 생성된 2차오염물질의 처리를 필요로 하는 등 기술적, 경제적인 면에서 많은 문제점을 가지고 있다. 생물학적 탈취방법인 토양탈취도 많은 설치면적을 요구하며, 압력손실로 인한 동력비가 증가하고 처리용량의 제한 등 문제점을 안고 있다.

따라서 본 연구에서는 악취물질인 NH₃를 대상으로 고순도 알루미늄 세라믹과 같은 절연체에 매우 얇게 설치한 텅스텐, 티타늄의 선상 방전극과 평면유도전극 사이에 고주파 및 교류전압을 인가하여, 다수의 steamer상의 교류방전으로 저온 plasma를 생성시켜 NH₃ 가스를 산화분해하는 처리방법을 연구하여, 종래의 습식방식과 chemical filter가 안고 있는 문제점을 개선하고 심각한 환경문제가 야기되는 악취물질을 제거하는 방법을 제시하는데 그 목적이 있다.

II. 연면방전체의 구조 및 특성

Fig. 1은 평판형 연면방전체소자의 그림이다. 기관의 텅스텐 선상방전극의 폭이 0.5mm이고 5~10mm의 일정간격으로 평행설치되어 있다. 이것과 대향하는 기관의 내부영역에 0.5mm의 세라믹층을 좁게 면상의 텅스텐 유도전극이 매설되어 있다. 방전극 측의 표면은 92%의 고순도 알루미늄이나 보호층으로 피복되어 있고 전체를 일체로 하여 소결되어 있다. 알루미늄이나 기관도 텅스텐과 그 자체가 견고한 재료로 되어 있다. 위 두개의 열팽창계수는 넓은 온도범위에 일치하므로 같다.

어떤 소결에 있을 때 양자의 경계에 상호 확산층이 형성되는 것으로 연면방전체는 기계적, 화학적, 전기적, 열적에 매우 견고하다. 큰 온도구배나 열 충격에 있어서도 우수한 내성이 있다. 양전극간에 고주파, 고전압을 인가시켜도 각 방전극의 주위에서 기관 표면에 연하여 Fig. 2와 같은 고주파 연면방전이 일어난다. 이 방전 streamer는 유도전극의 작용으로 비교적 낮은 전압에서도 충분히 신축효과와 그 위에 열을 발생하는 방전역이 열전도가 좋은 세라믹 표면에 밀접하게 일어나므로 방전역전극, 유전체의 냉각 효과가 있다⁴⁾.

이 방전은 진전속도가 매우 빠른 Streamer상 Nanosecond Pulse방전으로 교류전압의 1/2사이클만의 일정기간 펄스방전이 발생하며, 그 외의 기간은 방전이 일어나지 않는 휴지기간이 되어, 소위 간헐적 Nanosecond Pulse가 생성되게 된다. 이때 질량이 작은 전자는 가속되어서 전제로 부터 에너지를 얻어 온도가 상승하지만, 질량이 큰 이온과 분자는 가속되지 않아 온도가 낮은 상태로 있다. 이와 같은 플라즈마를 비평형 플라즈마 또는 저온 플라즈마라고 한다⁵⁾.

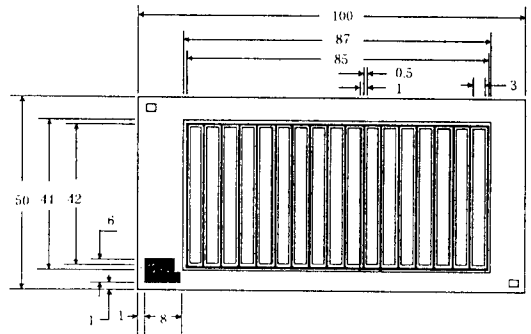


Fig. 1. Planar Type SPCP Element

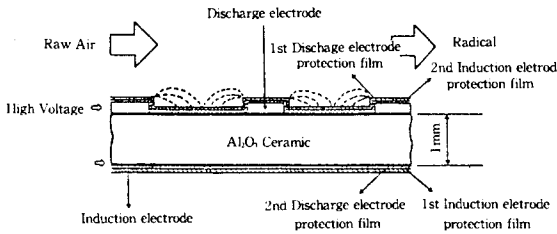


Fig. 2. High-Frequency Surface Streamer Discharges on Planar Type SPCP Element

온도가 높은 전자가 분자와 충돌하면 질량이 상대적으로 작기 때문에 “에너지보존법칙”과 “운동량보존법칙”에 따라 전자에너지의 대부분은 가스분자의 내부에너지, 즉 궤도전자의 에너지레벨을 변화시키는데 이용된다. 이때 해리, 여기, 전리 등의 프로세스를 통하여 화학적으로 활성을 가지는 다량의 Active Free Radical를 상온·상압하에서 생성시킨다.

이 플라즈마 영역에서는 O, O[•], OH, O₂[•]의 산화성 활성자유기와 NH, NH₂, N₂[•], N[•], H₂[•], H[•]의 환원성 활성자유기가 가스종, 압력, 온도, 가스의 체류시간 등에 따라 발생될 수 있다⁶⁻⁹⁾.

유해가스의 산화를 위한 산화성자유기는 분자의 여기, 해리 또는 이온화에 의해 형성되며 즉 O₂의 해리는 O+O, H₂O는 H[•]와 OH[•]가 되며 O₂분자는 O₂^{•-}로 이온화되며 OH[•]를 생성하기 위해 H₂O와 결합한다. 그리고, 오존은 적당한 6~9eV의 에너지에 의해 산소가 해리되어 O, O₂ 및 M(=O₂, O₃, N₂)의 반응에 의해 생성된다. 따라서, 방전플라즈마로부터 생성된 이러한 활성radical에 의해 NH₃의 악취가스를 분해처리하게 된다.

Ⅲ. 실험방법 및 실험장치

1. 실험방법

연면방전의 플라즈마화학처리에 의한 전기적인 전압과 주파수는 model Tektronix 2245A, 100MHz Analog Oscilloscope와 Tektronix 6015A(U.S.A)의 고전압 probe를 사용하였다. 반응생성물의 NO_x, NO, NO₂은 Chemiluminescent법을 이용한 Model API 200A의 NO_x Analyzer(U.S.A)를 사용하였고, 오존은 Model DASIBI Dy-1500 Ozone Analyzer

(Japan)으로 측정하였다.

사용된 공기는 air compressor를 이용하여 air filter를 통해 사용하였으며, 반응생성물의 온도측정은 반응기 가스 배출부분에 Thermocouple을 설치하고 기록계에 연결하여 측정하였다. 실험에 사용된 장치는 한국 KS, 일본 JIS규격의 근거에 의해 제작되었으며, 방전부에는 세라믹 연면방전체 2개를 사용하여 고전압·고주파 전원장치로 전압을 인가시켰고, 풍량을 조절하기 위해 0.25kW의 Electric Blower Type SF-75(Japan)을 사용하고 인가전압을 슬라이더에 연결하였다. 공기유입부에는 Carbon filter를 장착하여 깨끗한 공기가 유입되도록 하였다. NH₃의 가스는 Regulator가 부착된 실린더로 공급하고, 회석기로 농도를 조절하여 공기유입부의 적절한 유입공을 만들어 주입하였다. 시료채취는 방전전과 후에 각각 Multigas Detactor(Model MX21)과 검지관으로 측정조절하고 Hand Sampler로 포집하여 UV-Spectrophotometer로 분석측정하였다. 온·습도 측정은 Model Kanomax 6511(Japan)을 사용하였다.

2. 실험장치

본 실험장치의 구성은 Fig 3과 같다. 실험장치에서 NH₃의 가스의 환경변화에 의한 처리효율을 실험하기 위해 항온항습조를 사용하였다. 항온항습조는 모델 UA-2433-K128(국내제작)로, 전압 AC 220V, 3phase, 60Hz를 인가시켜 Digital Proportional Integral Derivative Control System이며 온·습도조절이 가능하고 온도범위는-40℃~100℃, 상대습도는 30~98%이다.

고전압·고주파 전원장치는 전압 0~10kV, 주파수 20~40kHz의 사양으로 국내에서 제작하였다. 연면방전체는 92%의 순도 알루미늄 세라믹의 기판위에 Pt/Ag paste로 유도전극을 인쇄하여 Belt dryer 120℃에서 10분간 건조시키고 최고 850℃에서 10분간 가열하여 만들었다. 전극폭은 1mm로 하였고, 전극간의 간격은 4mm로 하여 이웃한 전극끼리 spark가 발생되지 않도록 충분한 이격거리를 두어 제작하였다. 특히 모서리부분에서는 국부적 방전을 피하기 위해 round로 하여 100mm×50mm×0.625mm의 크기로 하였다. 연면방전체의 반응기는 130×80×60mm의 크기로 하였고 방전체의 열 발산을 위해 열전달율이 큰 알루미늄의 재질을 사용하고 열발산을 크게 하기

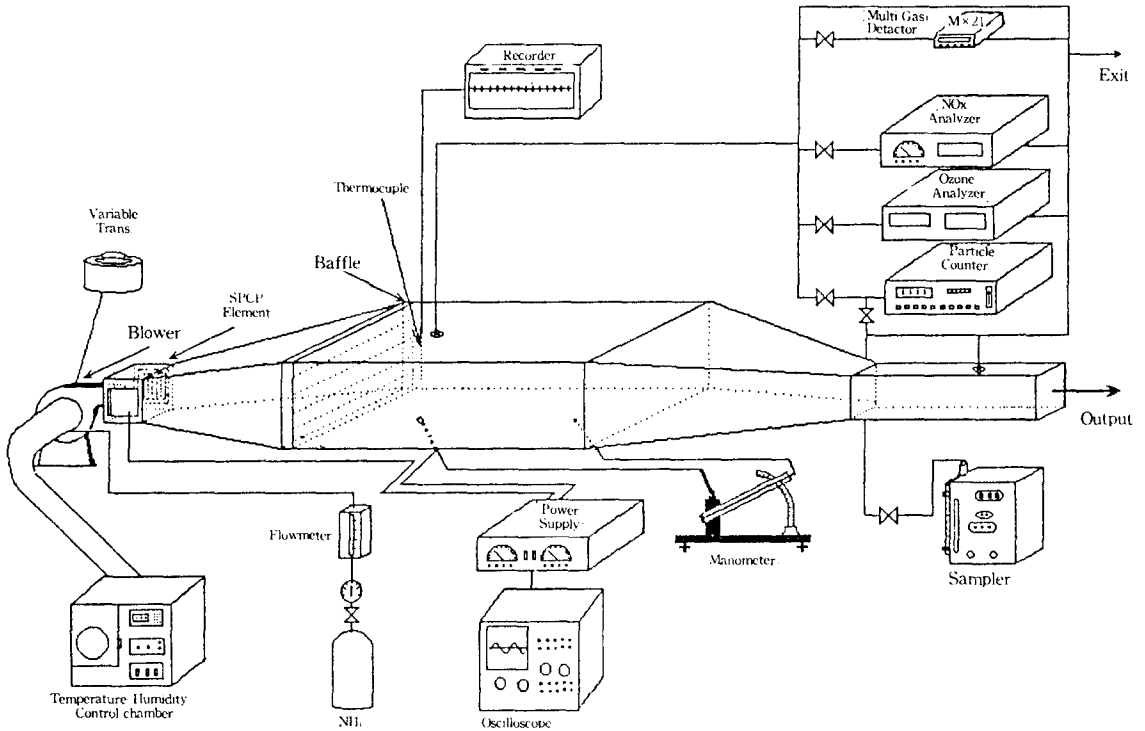


Fig. 3. Schematic Diagram of Experiment Equipment to Remove NH₃ Gas

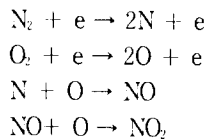
위해 115VAC, 50/60Hz, 0.1AMP의 air fan을 부착하였다. 펌프는 16 l/min, 0.1kgf/cm²의 air pump를 사용하였고 연결튜브는 내부식성인 테프론을 사용하였다.

IV. 실험결과 및 고찰

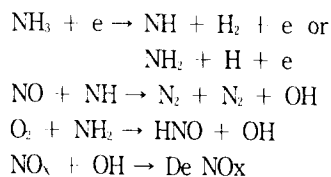
1. NH₃ 처리성능

NH₃ 처리성능을 실험하기 위해 상온·상압과 습도 53.0±5rh% 조건에서 인가전압을 6.0kV, 주파수는 24.0kHz로 하여 연면방전의 플라즈마를 이용하여 NH₃의 농도에 따라 분해효율을 관찰하였다. NH₃가스는 공기로 희석하여 15.0ppm에서 40.0ppm으로 조성하였으며, 실험결과를 Fig. 4와 같다. 실험결과에서 NH₃의 분해효율은 80.5~100%의 분해로 확인되었다. 저농도의 NH₃는 분해효율이 높게 나타났으나 농도가 증가할수록 분해효율은 감소되는 것으로 나타

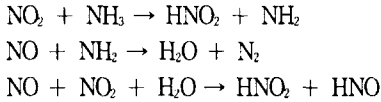
났다. NO₂ 산화물의 농도와 잔류되는 오존발생은 암모니아농도가 높아질수록 감소되는 것으로 나타나, NO_x과 오존이 암모니아를 분해시키는데 크게 기여하는 것으로 확인되었다. NH₃의 분해반응식은 다음과 같다¹⁰⁾.



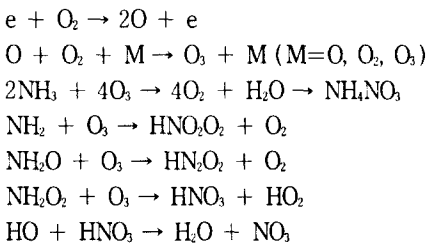
위의 반응으로 NO₂는 NH₃가스와 접촉하여 다음과 같이 반응한다.



위와 같은 화학반응식을 기초로 하여 연면방전 플라즈마에 의해 생성된 NO_x는 공기중에 H₂O와 NH₃ 가스와 다음과 같이 반응하여 HNO₃나 NH₄NO₃의 미스트형태로 제거된다.



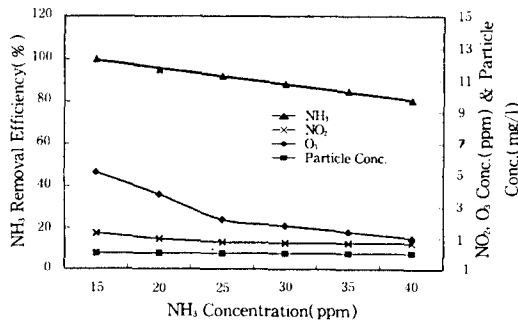
한편, 연면방전에 의해 생성된 오존이 NH₃ 분해처리반응에 관여하는 데 그 반응식은 다음과 같다^{11) 12)}.



이와 같은 반응으로 최종생성물은 NH₄NO₃에어로졸 입자로 되는 것을 알 수 있으며, 본 실험 결과로 볼 때 저농도의 NH₃는 분해효율이 높게 나타났으나 농도가 증가할수록 분해효율은 감소되는 것으로 나타났다. 따라서, 연면방전체에 의한 H, OH, 및 HO₂의 Radical이 최적분해조건이 된다.

2. 전압과 주파수 영향

NH₃의 주입농도를 15ppm으로 조정하고 상온·상습의 조건에서 전압을 5.0~6.0kVp-p, 주파수를 20



Applied Voltage : 6.0kV, Frequency : 24.0kHz, Gas Temp. : 28.0°C , RH : 32%, Q=20 l /min

Fig. 4. The Efficiency of NH₃ Decomposition and Reaction Productions

~25kHz로 가변시켜가며 NH₃의 처리효율을 관찰하였다. 실험결과와 Fig. 5와 Fig. 6과 같다. 전압에 따른 처리성능은 15ppm NH₃의 농도를 완전히 처리하는 전압과 주파수는 6.0kV 및 24.0kHz부근으로 확인되었으며 주파수보다 전압의 영향이 크게 나타났다. 이 때 소모되는 전력은 31.5W로 나타났으며 전압과 주파수가 낮을 수록 처리성능은 낮았다. 이는 고전계영역에서 플라즈마에 의해 NO_x과 O₃이 잘 생성되는 것으로 사료된다. 따라서, 저농도의 NH₃처리시 적용될 수 있는 전압과 주파수는 6.0kV와 24.0kHz로 확인되었다.

3. 온·습도의 영향

NH₃처리에 대한 온·습도영향을 조사하기 위해 NH₃농도를 15ppm으로 조정하여 주입시키고 항온

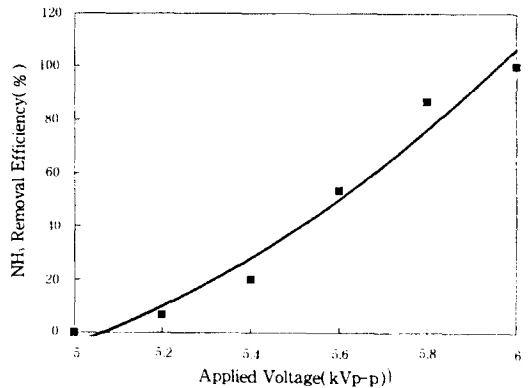


Fig. 5. Applied Voltage vs. NH₃ Removal Efficiency

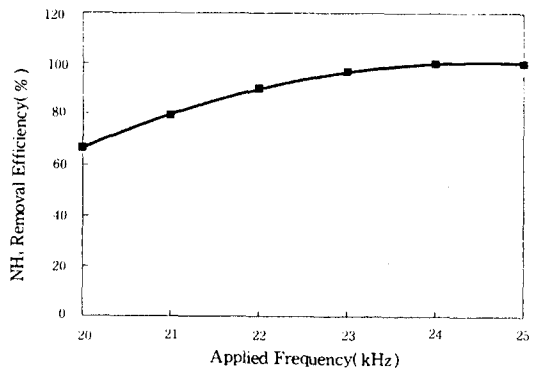


Fig. 6. Applied Frequency vs. NH₃ Removal Efficiency

항습조로 온도를 30~50℃, 습도를 50~90rh%로 변화시켜가며 NH₃의 제거효율을 관찰하였다. 실험결과는 Fig. 7 과 Fig. 8과 같다. 본 실험에서 온도와 습도의 영향은 온·습도가 높을 수록 NH₃처리성능은 낮았으며 이는 온·습도가 연면방전에 의해 생성되는 환원성 및 산화성 반응생성물에 영향을 미치는 것으로 확인되었다. 따라서, 온도는 30.0℃, 습도는 60.0rh%의 부근의 환경조건이 NH₃를 처리하는데, 본 연면방전체의 적용될 수 있는 제한적 조건으로 확인되었다.

4. 체류시간의 영향

NH₃ 처리용량에 영향을 주는 체류시간을 조사하기 위해 0.05~0.3sec로 변화시켜가며 NH₃ 처리성능을 관찰하였다. 실험결과는 Fig. 9와 같다. 성능결과는 체류시간이 0.3sec일 때 15ppm의 NH₃농도가 완전히 분해되며 이 때의 유량은 4.86m³/hr이다.

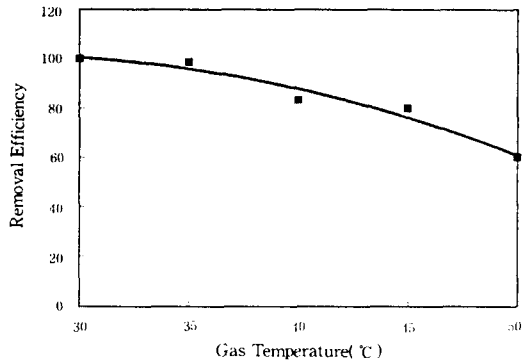


Fig. 7. Gas Temperature vs. NH₃ Removal Efficiency

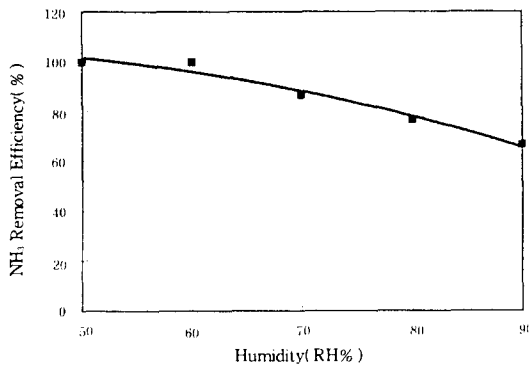


Fig. 8. Humidity vs. NH₃ Removal Efficiency

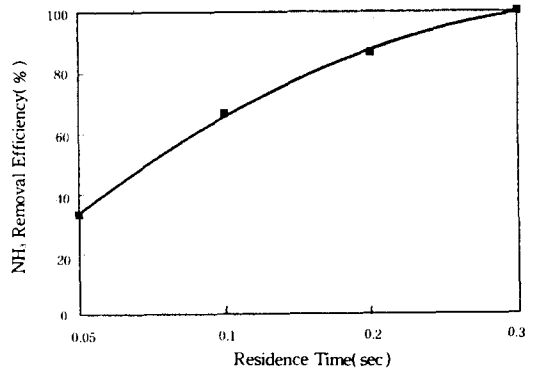


Fig. 9. Gas Residence Time vs. NH₃ Removal Efficiency

체류시간이 0.3sec이하에서는 처리성능이 떨어져 연면방전의 가스접촉시간을 0.3sec이상으로 적용하는 것이 타당한 것으로 사료된다. 이는 접촉시간이 NH₃를 처리하는 제한적 요소로 작용하는 것으로 확인되었다.

V. 결 론

본 연구에서는 세라믹 연면방전체를 이용하여 고주파 고전압을 인가시켜 발생하는 플라즈마에 의해 악취처리방법을 개발할 목적으로 NH₃ 악취가스에 대한 처리성능을 분석 평가하였다.

연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. NH₃의 악취가스분해에 미치는 전기적인 영향요소로 전압과 주파수가 있으며, 전압과 주파수는 높을수록 처리효율이 증가하는 것으로 나타났다. 실험결과 NH₃의 악취처리에 적용할 전압과 주파수는 AC 6.0kVp-p, 주파수는 24.0kHz 부근에서 처리효율이 양호한 것으로 확인되었다.
2. 온·습도 및 체류시간도 NH₃의 악취분해에 영향을 미치는데 온·습도가 높을 수록 처리효율이 낮았으며, 체류시간이 길수록 처리효율이 양호하였다. 실험결과 온도는 30.0℃, 습도는 60rh% 부근에서 분해효율이 높았으며 체류시간은 0.3sec 이상의 접촉시간이 필요한 것으로 확인되었다.
3. NH₃의 농도별 처리성능은 상온·상압하에서 NH₃가 15.0ppm이하의 발생농도는 100% 분해되는 것으로 확인되었다.

참고문헌

1. 환경처 : 환경백서, 100, 1993.
2. 환경처 : 한국환경연감, 제5호, 485, 1992.
3. 山川正信, 西田耕之助, 高橋正人 : 悪臭 の 吸着去
と理論について, J. odor control Vol. 12,
No. 57, 1983.
4. 増田閃一, 細川俊介 : 高周波沿面放電型 セラミック
クオゾナイザ-의特性, 第2會 日本オゾン協會年
次研究講演會講演集, 151-154, 1993.
5. 定方正毅 : 放電プラズマ場におけるラジカル生成
の高效率のための基礎的研究, 1992.
6. Masuda S. : Destruction of Gaseous Pollutants
and Air Toxic by Surface Discharge Induced
Plasma Chemical Process and Pulse Corona
Induced Plasma Chemical Process, Cambridge
University, UK, Sept., 21-25, 1992.
7. Bernie M. Penetrante, Shirley E. Schultheis :
Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution
Control. Ecological Sciences, Vol. 34, Part A. 4
-5, 1992.
8. Kawamura Ke., Aoki S., Kimura H. and Adachi
K. : On the Removal of NO_x and SO_x in Ex-
haust Gas from the sintering Machine by
Electron Beam Irradiation, Radiat.Phys. Chem
vol., 16, 133-138, 1980.
9. Akira Mizuno, Yoshifumi Yamazaki, Sadami
Obama, Eiri Suzuri and Ken Okazaki, : Effect
of Voltage Waveform on Partial Discharge in
Ferrectectric Pellet layer for Gas Cleaning IEEE
Transaction on Industry Applications, vol. 21,
No. 2, March/April 1993.
10. Jen-Shin Chang : The Role of H₂O and NH₃
on the Formation of NH₄NO₃ Aerosol Particles
and De-NO_x under the Corona Discharge
Treatment of Combustion Flue Gases, J.
Aerosol Sci., Vol. 20, No. 8, 1087-1090, 1989.
11. Eliasson B, Hirth M and Kogelschatz U. :
Ozone Synthesis from oxygen in dielectric barri-
er discharges, J. phys. D: Appl. phys. 20, 1987.
12. John H. Seinfeld : Atmospheric Chemistry and
Physics of Air Pollution, John Wiley & Sons,
California, 168, 1985.