

DeSO_x/DeNO_x 효율 개선을 위한 펄스 코로나 방전 하에서 기체미립자 전환반응의 적용

Application of Gas to Particle Conversion Reaction to increase the DeSO_x/DeNO_x Efficiency under Pulsed Corona Discharge

최 유 리* 김 동 주** 김 교 선***
Choi, Yu-ri Kim, Dong-Joo Kim, Kyo-Seon

ABSTRACT

In this paper, we investigated the post-combustion removal of nitrogen oxide(NO_x) and sulfur oxide(SO_x) which is based on the gas to particle conversion process by the pulsed corona discharge. Under normal pressure, the pulsed corona discharge produces the energetic free electrons which dissociate gas molecules to form the active radicals. These radicals cause the chemical reactions that convert SO_x and NO_x into acid mists and these mists react with NH₃ to form solid particles. Those particles can be removed from the gas stream by conventional devices such as electrostatic precipitator or bag filter. The reactor geometry was coaxial with an inner wire discharge electrode and an outer ground electrode wrapped on a glass tube. The simulated flue gas with SO_x and NO_x was used in the experiment. The corona discharge reactor was more efficient in removing SO_x and NO_x by adding NH₃ and H₂O in the gas stream. We also measured the removal efficiency of SO_x and NO_x in a cylinder type corona discharge reactor and obtained more than 90 % of removal efficiency in these experimental conditions. The effects of process variables such as the inlet concentrations of SO_x, NH₃ and H₂O, residence time, pulse frequencies and applied voltages were investigated.

키워드 : 질산화물, 황산화물, 기체입자전환공정, 펄스 코로나 방전

Keywords : NO_x, SO_x, Gas to Particle Conversion Process, Pulsed Corona Discharge

1. 서론

대기오염 물질인 SO_x, NO_x, CO₂, 부유분진등은 주로 석탄 화력발전소, 자동차, 제철소, 소각로 그리고

제지공장 등에서 다량으로 배출되어 산성비, 지구온난화, 오존층 파괴와 같은 환경문제를 일으키게 되었다. 최근 환경문제에 대한 국제적 규제 흐름과 국민적 인식 증대로 인해 정부는 이러한 오염물에 대해 배출부과금을 부과하는 등 배출농도규제와 대기환경기준을 강화하려는 움직임을 보이고 있으며 앞으로는 오염물질의 총량을 규제하는 총량규제(Total Mass Control)를 도입할 예정에 있다. 이에 강화된

* 강원대학교 화학공학과 인턴연구원

** 강원대학교 화학공학과 박사과정

*** 강원대학교 화학공학과 부교수

대기환경기준과 선진국의 오염수준까지 계속 저감시키기 위해서는 계속적인 연료전환정책과 장기적인 차원에서 오염물 제거장치의 개발·설치가 필요하다. 기존의 상용화된 장치는 대부분이 오염물질에 대해서 각각 다른 공정과 제어장치가 필요하다. 따라서 동시에 오염물질을 제어하는 장치를 개발하는 연구가 진행되고 있으며 그 중 하나로 펄스 코로나 화학공정(Pulsed-induced Plasma Chemical Process, PPCP)이 있다. [5-7, 12, 16, 17, 18, 20] 이는 배연가스중에 포함된 유해물질인 SO_x 및 NO_x 을 제거하는 기술로서 공정원리는 두 가지 단계로 나누어 지는데 먼저 첫 단계는 대기압 조건에서 발생하는 플라즈마 방전화학과정으로 고전압 펄스가 인가되는 전극봉에 코로나 방전을 발생시키면, 배가스내의 산소, 질소, 수분 및 주입된 암모니아(NH_3) 등은 O, OH, N, NH_2 등의 래디칼을 생성하고 이때 발생된 래디칼은 배가스내의 아황산가스(SO_2) 및 일산화질소(NO)를 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3) 등으로 바꾸게 된다. 황산 및 질산은 매우 크기가 작음($1 \mu m$ 이하) 액상으로 존재하는데 이들은 추가로 공급된 암모니아 등의 알칼리성 물질에 의해 중화되어 최종적으로 고체상의 작은 입자형태인($1 \mu m$ 정도) $[NH_4]_2SO_4$, NH_4NO_3 으로 바뀌게 된다. 그리고 배출되는 고체상물질을 백필터나 전기집진기 등을 이용하여 쉽게 제거하는 일련의 탈황탈질공정으로 적용될 수 있다. 이런 원리를 탈황탈질법에 적용하여 오염물질을 제거하는 데 관건은 반응에 필요한 전력 소모량을 절감하는 방법을 개발하는 것과 반응율을 높여서 제거율을 증대하는 법을 찾는 데 있다. 이런 방법으로 첨가물질을 도입하는 기법이 개발되고 있는데 첨가제로는 암모니아(NH_3), 탄화수소류(CH_4 , C_2H_4 , n-Octane), H_2O_2 그리고 수분을 이용하여 OH 래디칼을 대량으로 생산시키거나 전력소모량을 줄이는 화학물 첨가기술이 개발되고 있다.

위와 관련된 연구로서 Clements(1989)는 직류전압을 코로나 개시전압보다 낮게 펄스 전압과 동시에 공급하였을 때 펄스전압만을 공급한 경우보다 적은 전력 소비율로 동일한 탈황탈질율을 얻을 수 있었다. 그리고 분진이 있을 경우는 분진의 표면에 황산 및 질산의 에어로졸 성장이 일어나므로 탈황탈질공정에서 바람직하지 않는 역반응을 상당히 감소시키게 된다. Dinelli(1990)는 추가로 NH_3 , H_2O 의 공급이 없을 때에 SO_x , NO_x 제거율이 감소된다고 보고하였다. 그리고 Civitano (1991)는 OH 래디칼 생성을 유도하기 위해서 H_2O_2 를 NH_3 과 함께 반응기에 공급하여서 순

도가 높은 암모늄염을 채집할 수 있었다. Mizuno (1995)는 C_2H_4 가 NO_x 제거율을 증가시키는데 이는 C_2H_4 가 산소원자와 반응하여 HCO, CH_3 래디칼을 생성하고 또한 연쇄반응을 유도하는 것으로 밝혔다.

본 연구에서는 오염물질 제거과정에 참여하는 H_2O , NH_3 의 화공양론적 영향과 가스분자를 래디칼로 전환시키는 역할을 하는 전기적 에너지의 영향을 다루게 된다. 본 연구의 목적은 반응변수가 잘 조절되는 실험 장치를 구성하여 SO_x , NO_x 의 전환과정에 대한 해석과 추가로 공급되는 암모니아에 의해 생성되는 입자상 물질의 거동 및 특성에 대한 정확한 정보를 제공하고자 하는 것이다.

지금까지의 연구결과를 통해 알려진 바로는 펄스 코로나 화학공정을 이용하는 탈황탈질기술은 1) 기존 공정에서 단점이 되는 폐수처리 등의 2차 처리가 필요없는 건식공정이고, 2) 부산물로는 농업에 사용될 수 있는 유안/초안비료가 생성되며, 3) 탈황탈질 이외에도 휘발성 유기물(VOC), 악취, 다이옥신 그리고 프레온 등의 여타 유해가스처리에도 효과적이므로 기술 개발 여부에 따라 적용성이 높은 기술이 될 수 있다. [9-11, 18, 19, 21]

2. 코로나방전 공정해석 및 입자생성기구

2.1 공정해석

코로나 방전을 이용한 탈황탈질공정에서의 주목적은 공급되는 가스들을 래디칼화하고 이 래디칼들과 SO_x , NO_x 가스의 반응을 효율적으로 진행시켜 입자상 물질로의 전환율을 높이는 것이다. 따라서 반응 에너지의 효율을 높이기 위해서는 반응기로 공급되는 오염물과 가스간의 이온-분자반응, 이온화 반응, 그리고 래디칼 반응을 효과적으로 진행시켜야 한다. 직류 코로나에 의한 오염물질 제거의 경우는 에너지가 충분치 않으며 코로나 영역이 상대적으로 좁아서 유용하지 못하다. 또한 전환된 에너지 대부분이 이온 이동에 관여하므로 래디칼 생성에 에너지가 전달되지 못해서 에너지 효율이 낮다. 반면에 상승시간과 지속시간이 짧은 펄스를 사용하는 펄스 코로나 화학공정은 펄스 발생기로 공급되는 전기에너지의 대부분이 기체분자를 전자 및 이온으로 분리시키고 이들에게 에너지를 공급하게 되는데 펄스 폭이 길수록 전자뿐만 아니라 이온으로도 전기에너지가 공급되어 시스템의 전기적 효율을 낮추게 된다. 방전화학은 코로나에서 발생하는 에너지를 갖는 전자를 이용하는 기구이므로 플라즈마 탈황탈질 시스템의 전기적

효율을 상승시키기 위해서는 가능한한 이온으로 공급되는 전기에너지를 막고 전자에만 에너지를 공급하도록 해야 한다. 일반적으로 이온의 질량은 전자에 비해 수천배에 이르므로 극히 짧은 시간에 전기에너지를 공급하면 이온의 운동성보다 수천배 큰 전자에만 에너지가 공급되게 된다. 또한 짧은 펄스 폭이외에도 피크전압에 이르기까지의 상승시간이 시스템 성능을 좌우하게 되는데 이는 펄스의 상승시간이 짧을수록 코로나 개시전압이 높아져 전자가 갖는 에너지가 커지기 때문이다. [8, 15, 19]

아황산가스 제거의 경우는 암모니아와의 열화학반응으로 충분한 제거율을 얻을 수 있으며 코로나 방전에 의해 탈황율을 한층 증가시킬 수 있는 반면에[12] 질산화물 제거의 경우에는 코로나 방전이 필수적이다. NO는 방전화학과정을 통해 NO₂로 산화되며, 수분 및 산소가 있을 경우 제거율이 증가된다. 또한 탈황탈질에는 역반응이 존재하므로 NO₂가 NO로 다시 돌아가는데 이를 방지하기 위해서는 보다 많은 전력을 공급하거나 수분 및 암모니아 등의 첨가로 인한 비균질 화학반응을 활성화시키는 방법이 제시되고 있다. [18] 송영훈 등(1996)은 50 ns의 상승시간을 가지는 펄스를 인가하여 90 %, 80 %의 높은 탈황탈질율을 얻을 수 있었다. 그 외에도 방전극의 형상에 따른 탈황탈질율의 변화에 대한 연구가 진행되고 있으나 현재까지는 실험결과의 값들이 서로 일치하지 않고[1, 6, 20] 재현성이 부족한 상태이므로 정확한 반응조건 조절에 의한 체계적인 연구가 필요한 실정이다.

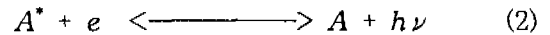
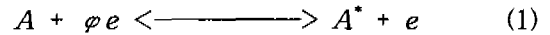
2. 2 반응기내의 입자생성기구

펄스 코로나 반응기에서 일어나는 오염물질 제거기에 관해서는 명확하게 규명되어 있지 않은 상태이다. 그러나 일반적으로 아래의 두 가지 반응단계로 일어날 것으로 기대된다.

(1) 플라즈마 형성 및 활성화 반응

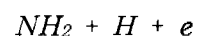
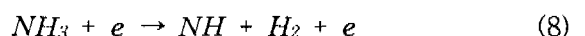
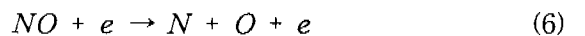
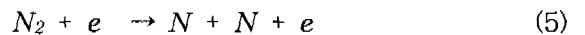
기체상 물질을 플라즈마로 전환하는 데는 몇 개의 기초과정 즉 개개 입자의 충돌, 방사, 복사선의 흡수 등과 같은 상호작용을 거치며 이 과정으로 입자의 운동에너지가 그 물질의 이온화 에너지보다 클 때 플라즈마 상태로 될 수 있다. 입자간의 충돌은 탄성충돌과 비탄성 충돌로 나눌 수 있으며 분자나 이온 또는 입자의 활성화 및 이온화는 비탄성 충돌에 의해서 일어날 수 있으며 이러한 충돌로 매우 반응성이 큰 종류의 물질을 생성시킨다.

플라즈마 형성과정에서 가장 중요한 과정은 이온화 과정 즉 모원자 또는 분자로부터 전자의 분리과정인데 원자 또는 분자는 전자, 이온 그리고 중성원자와의 충돌에 의해서 또는 적절한 파장의 빛 조사 등에 의해 이온화될 수 있다. 또 다른 실질적으로 중요한 기초과정은 하전이동과정으로 충돌하는 원자 또는 이온이 다른 충돌 대상 입자에게 한 개 또는 그 이상의 전자를 전달하는 것이다. 플라즈마 형성반응의 기초과정을 아래와 같은 식으로 나타낼 수 있다.



식 (1)은 이온화 과정을 나타내고 있으며 ϕe 는 이온화 에너지를 나타내고 있다. 식(2)은 이온이 원자로부터 전자를 흡수하여 중성원자로 되돌아가는 하전이동과정을 나타내고 있으며 식(3)은 이온이 전자를 흡수하여 중성상태가 아닌 활성화 입자(Radical ; R^{*})를 생성하는 식이다. [22]

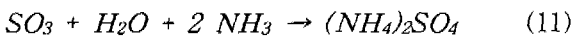
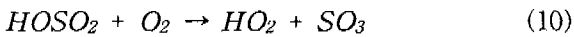
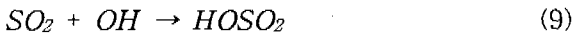
코로나에서 발생된 자유전자들은 6 eV의 평균 에너지를 갖게 되는데 가스를 분리하는데 요구되는 에너지는 대략 5 eV이상이다. 그러므로 보다 강력한 에너지를 갖는 자유전자를 공급하는 것이 코로나 방전을 이용한 오염물질 제거공정에서 매우 중요하게 된다. [16] 그리고 플라즈마 상태에서는 두 가지 형태의 래디칼, 산화성 래디칼(O, O^{*}, OH, O₂^{*})과 환원성 래디칼(NH, NH₂, N₂^{*}, N^{*}, H₂^{*}, H^{*})이 있으며 래디칼 생성에 영향을 미치는 인자로서는 가스 종류, 압력, 온도, 그리고 체류시간을 들 수 있다. [18] 코로나 방전에서 반응물로 O₂, N₂, NO, NH₃, H₂O 등이 관여할 때의 주요 플라즈마 형성 및 활성화 반응은 다음과 같이 알려져 있다. [3, 14]



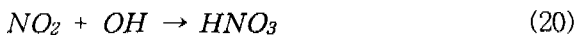
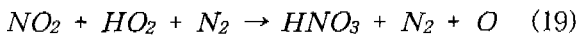
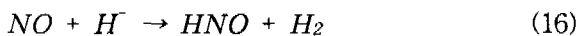
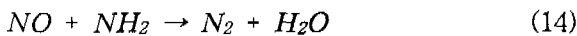
(2) 산화반응 및 중화반응

공정에 공급되는 가스는 산화력이 강한 OH, O 등의 래디칼을 만들어 공해물질인 NO_x, SO_x 등을 산화시켜 중간물질로 변화시키는데 이러한 래디칼을 통한 산화반응속도는 안정된 화합물간의 반응에 비해 수천, 수만배 이상 빠르다고 알려져 있다. 래디칼에 의해 생성된 중간물질은 산성이 강한 황산, 질산 등의 액적입자가 중간물질로 생성되며 암모니아와 같은 알칼리성 중화제와의 반응에 의해 최종적으로는 중성의 고체입자로 생성되며 만들어진 고체입자는 비료로서 활용될 수도 있다.

탈황과정중의 주요한 산화반응 및 중화반응을 요약하면 다음과 같다.



탈질과정중에서의 산화반응 및 중화반응은 아래와 같다.



이상의 반응은 플라즈마 반응기에서 일어나는 반응 중 실험을 통해 발견된 대표적인 반응만을 제시한 것이다. [3, 11, 14, 17] 위의 반응식에서 유추한 NO_x 제거 공정은 두 가지 반응기구로서 첫 번째 반응기구 [(12) ~ (14)]에서는 NO가 환원성 래디칼에 의해서 N₂가스로 제거되는 것이고 두 번째 반응기구 [(15) ~ (22)]에서는 NO가 산화성 래디칼에 의해서 NO₂로 산화되고 연속적으로 강산성인 질산 에어로졸로 전환된다. 그리고 추가로 공급되는 알칼리성 물질인 NH₃와의 반응에 의해 고체입자인 암모늄 염으로 전환된다. 한편 최종산물인 고체입자의 크기는 반응기내의 화학반응 및 전달 현상에 의해 결정되며 약 10⁻²~10

μm 사이에 분포하며 대부분의 입자크기는 0.1 μm부근이라고 알려져 있다.

3. 실험방법

SO_x와 NO_x 제거를 위한 방법으로 펄스 코로나 화학반응을 적용하여 입자상 물질로의 전환과정을 연구하였다. 이를 위해서 그림 1과 같은 실험장치를 제작하였다. 먼저 펄스 코로나가 SO₂를 가스에서 입자상 물질로 전환하는데 미치는 역할을 여러 가지 실험변수를 통해 알아보았다. 실험장치는 반응물질의 주입 및 제어부, 반응기, 전력공급 및 제어부 그리고 반응물 측정부로 이루어진다.

반응기에 공급되는 반응기체인 SO₂는 실린더에 순수 질소와 부피농도비가 99:1로 정량공급된 것을 사용하였으며 NH₃은 실린더에 순도 99.999 % 이상으로 담긴 것을 사용하였다. 반응기에 공급되는 기체의 유량 및 농도는 MFC(Mass Flow Controller, 미국 Brooks사 Model 5850E)를 사용하여 실험동안 공급기체의 유량이 정확히 유지되도록 하였다. SO₂ 및 NH₃의 농도 및 농도비는 각각의 공급선에 설치된 두 개의 MFC를 사용하여 정확히 조절되었으며 반응기 내에서의 반응물질의 체류시간은 여과장치(미국 Balston사, Model 75-20)를 통과한 공기를 추가로 공급하므로써 조절하였다.

이러한 조건으로 인해 SO₂ 및 NH₃간의 반응은 산소가 충분한 상태에서 이루어졌다. 반응에 참여하게 되는 수분의 영향을 별도로 파악하기 위해 반응기내로 일정량의 수증기가 공급되도록 하였던 데 이는 질소에 실려서 수분이 공급되도록 하였다. 질소기체에 포화되는 수분양은 순화조의 온도에 따라 결정되며 주어진 온도에서 질소의 공급량을 조절하므로써 반응기에 공급되는 수분량이 최종적으로 조절된다. 질소기체중 수분함량은 디지털 습도계(일본 카스탐사, Model TP 128-C)를 사용하여 실험기간동안 계속적으로 측정하였다. 반응기내에서 코로나를 발생시키기 위해 고전압발생기(한국 Switching사, 30 kV, 5 mA)가 사용되었다.

코로나 발생전압은 필요에 따라 일정 전압의 직류 혹은 펄스 형태로 공급되었는데 펄스는 전기적으로 절연된 회전원판의 양면에 일정 간격으로 대칭을 이루며 배열된 전기적 접점에 전선을 연결하여 회전원판의 회전수를 조절하므로써 만들어진다.

회전원판은 회전속도가 제어되는 직류 모터의 축에 장착되었는데 직류 모터는 속도가 조절이 되며

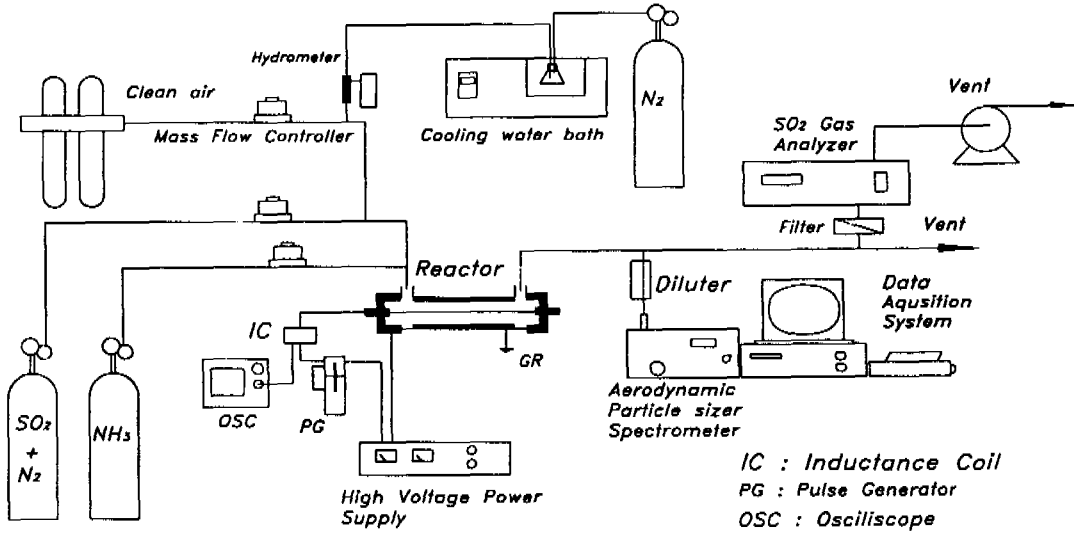
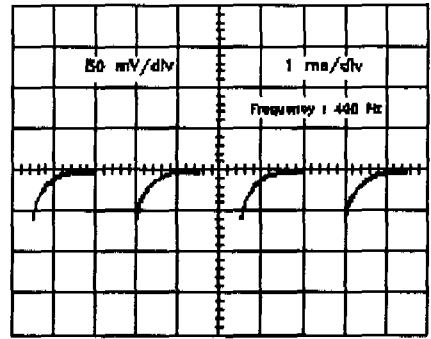


그림 1. Schematic diagram of the experimental set up.

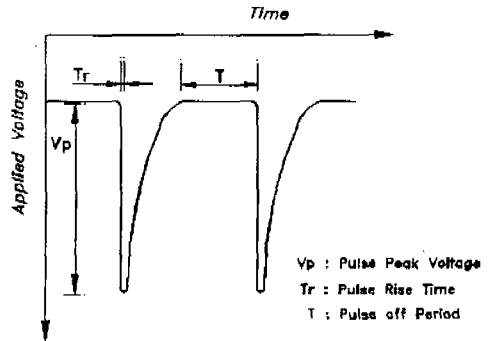
회전수에 따라 회전수 신호가 발생하는 것을 사용하였다. 반응기내의 전극에 가해지는 펄스 전압은 고전압인 관계로 직접 측정을 시행하지 않고 전압공급선 주위에 지름 5 cm로 하여 여러 번 감겨진 유도코일에 유도되는 전압을 간접적으로 측정하고 여기에 보정계수를 곱하므로써 실제 전압을 추정하였다. 측정에 사용된 유도코일의 측정전압에 대한 보정 계수는 알려진 교류 전압을 사용하여 유도 코일에 유도되는 전압을 측정하므로써 결정되었다. [4] 실험동안 전극에 공급되는 전압의 크기와 주파수는 오실로스코프(일본 LIADER사, Model LBO-523)를 사용하여 측정하였고 공급되는 전류의 크기는 전류계를 사용하여 측정하였다.

그림 2(a)는 유도코일에 유도되는 펄스의 파형을 오실로스코프로 관찰한 것을 보인 것이고 그림 2(b)는 펄스 파형의 형태를 설명한 것이다.

실험에 사용된 반응기는 그림 3에 나타낸 것 같이 실린더형 반응기로 내경이 5 cm, 길이가 40 cm인 유리관으로 만들어졌다. 코로나 발생전극은 반응기 중간에 설치된 스테인레스 와이어(Stainless Wire, 직경 0.26 mm)이며 접지전극은 반응기 내벽에 체 (Sieve)와 같은 형태로 설치되었다. 접지전극은 두께가 0.1 mm인 원통이며 길이가 30 cm 이다. 반응기 전후의 공급기체중에 포함된 SO₂의 농도를 측정하기 위해 SO₂ 가스분석기(일본 Horiba사, Model VIA -510)가 사용되었다. 반응기내에서는 SO₂와 NH₃이 반응하여 입자상 물질이 생성되므로 SO₂ 가스분석기의 입력부에 고효율의 필터를 설치하여 입자상 물질



(a)



(b)

그림 2. Voltage waveform oscillogram of pulse generator.

을 제거하여 입자상 물질의 존재에 의한 기기측정상의 오차발생을 방지하였다.

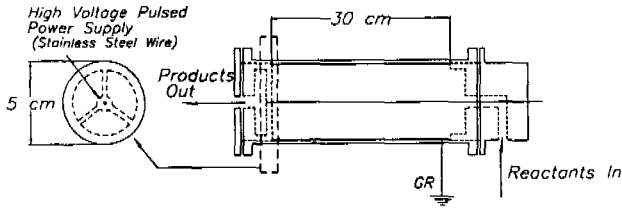


그림 3. Schematic diagram of the pulsed corona aerosol reactor.

본 연구에서는 반응 후 생성되는 입자상 물질의 분포를 중요하게 다루었는데 이를 위해 APS (Aerodynamic Particle sizer Spectrometer, 미국 TSI사, Model 3310A)을 이용하여 반응조건에 따른 입자상 물질의 거동을 관찰하였다. 반응에 의해 생성되는 입자상 물질의 양적 변화와 분포상의 변화는 반응을 통해 형성된 입자상 물질을 처리함에 있어 필요한 중요한 정보이고 에어로졸의 분포에 관한 측정을 통해 반응조건에 따라 일어나는 가스로부터 입자상 물질로의 전환과정과 입자상 물질들간에 일어나는 동역학적 변화가 파악되므로 본 연구에서는 이를 중요한 관심사로 다루었다. 일반적으로 화학적 반응으로 생성되는 에어로졸을 측정할 경우 측정대상의 에어로졸의 수농도가 측정장비의 측정범위를 벗어나게 되어 심한 측정오차를 발생시키게 되는 데 본 연구에서도 예외가 아니어서 회석장치를 사용하여 문제점을 극복하였다. 회석에 사용된 기체는 공기로서 공기여과장치(미국 Balston사, Model 75-20)를 통과시켜 공기 중 수농도가 5 개/cm³ 이하가 되도록 한 것이다. 회석장치에 공급되는 공기량은 MFC를 사용하여 조절되었는데 실험동안 회석비가 전혀 변동이 없도록 하였다.

본 연구에서 다루어지는 실험변수는 반응물질들의 농도와 농도비, 전압 및 전류의 크기, 전압의 인가 형태, 반응체류시간 그리고 수증기 농도등이었는데 표 1과 같이 실험조건을 유지하였다.

표 1. Experimental Conditions for pulsed corona aerosol reaction.

Inlet SO ₂ Concentration Range	2,050 ~ 4,200 ppm
Inlet NH ₃ Concentration Range	4,250 ~ 23,000 ppm
Inlet Vapor Concentration Range	0 ~ 11,200 ppm
Reaction Temperature	28 ~ 30 °C
Residence Time	0.67 ~ 6.4 sec.
Repetition Frequency	190 ~ 670 Hz
Inlet Total Flow	1,720 ~ 4,740 cm ³ /min
Reactor	
Inside Diameter	5 cm
Length	40 cm

4. 실험결과

본 연구에서는 펄스 코로나 반응기에서 SO₂가 보조 물질인 NH₃ 반응하여 제거되는 과정을 다루었다. 모든 실험은 약 30 °C의 실온에서 이루어졌는데 실험 중에 전극에 가해지는 전압의 형태에 따라 일어나는 반응결과가 관찰되었다.

그림 4는 펄스 코로나의 공급 유무와 펄스 코로나를 공급했을 때에 NH₃의 유무에 대하여 비교 실험한 결과를 나타낸 것이다. 먼저 펄스 코로나가 없을 경우에 일어나는 반응상태를 알아보기 위해 SO₂ 공급량을 고정시킨 상태에서 NH₃ 공급량을 변화시키면서 반응의 결과를 관찰하고자 하였다. 열적반응기에서 SO₂와 NH₃ 간의 반응은 비교적 빨리 이루어지는 데 반응기내 체류시간이 2 초인 경우 SO₂의 50 % 이상이 제거되며 체류시간의 증가에 따라 SO₂의 제거율이 증가하다가 체류시간이 4 초 이후에는 반응이 안정화되어 더 이상 체류시간 증가에 따른 제거율 증가가 관찰되지 않았다.

펄스 코로나를 발생시켰을 때의 반응상태를 살펴보기 위해서 몇 가지 형태의 실험이 수행하였다. NH₃을 공급하지 않은 상태에서 SO₂와 공기만을 반응기에 주입한 뒤 펄스 코로나를 가한 결과 공급 SO₂의 20 % 가량이 제거됨이 파악되었다. 그리고 같은 반응조건에서 NH₃을 추가로 주입하면 SO₂ 제거율은 반응조건에 따라 최대 70 % 가량 더 높게 나타났다.

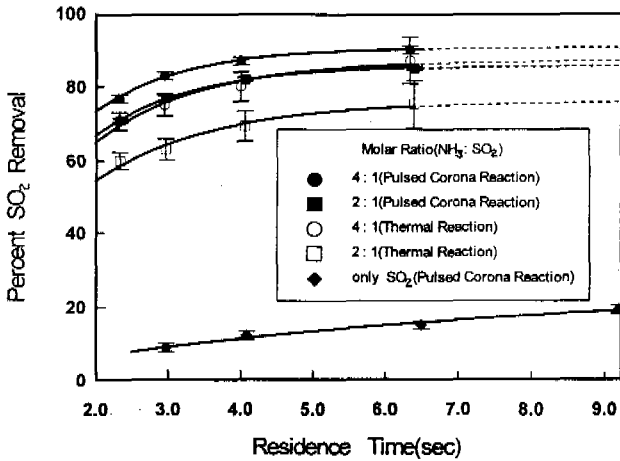


그림 4. Variation of percent SO₂ removal with respect to residence time at different molar ratios of NH₃/SO₂. [Pulse Frequency: 400 Hz, V_p: 38 kV, Current: 0.8 mA, Water Concentration: 3500 ppm]

실험결과를 종합해 보면 펄스 코로나를 공급시 SO₂와 NH₃간의 반응은 단순한 열적반응[13]에 비해 SO₂의 제거율이 약 10 ~ 15 % 정도의 상승된 것으로 나타나는 데 이것은 펄스 코로나에 의해서 생기는 높은 에너지를 가진 자유전자가 산소, 질소 그리고 수분 분자와 충돌하여서 O, O₃, N, OH 등의 래디칼을 발생시키고 이 래디칼들이 SO₂와 NH₃의 반응성을 증대시킨 때문으로 추정된다. SO₂ 제거율은 NH₃ 공급에 의해서 매우 큰 영향을 받는다.

하지만 그림 4에서와 같이 일정 수준의 이상으로 NH₃이 공급되면 더 이상의 공급은 SO₂의 제거에 영향을 주지 않는 데 특히 NH₃/SO₂ 몰비가 일정 수준에 도달하면 그 이후 공급되는 NH₃은 배기가스로 배출되게 된다. 따라서 반응에 필요한 일정 조건을 충족하면 SO₂ 제거율은 더 증가시키기 위해 NH₃의 공급량을 임의로 늘리는 것은 또 다른 오염의 문제를 유발하므로 바람직하지 않음을 알 수 있다. NH₃/SO₂의 몰비에 따른 SO₂ 제거율의 변화는 열적반응조건(Hyungsang Chang and Yuri Choi, 1998)에서 보다 펄스 코로나를 가한 조건에서 작게 나타났는데 펄스를 가한 조건에서는 래디칼 반응이 부가적으로 첨가되므로 NH₃/SO₂의 몰비의 변화율에 의한 SO₂ 제거율의 변화가 상대적으로 덜 민감하게 나타나는 것으로 보인다. SO₂ 제거율은 전술한 바와 같은 SO₂ 가스분석기를 이용하여 측정하였는데 측정시 측정기에 공급되는 반응후 기체는 반응시 생성되는 입자상 물질을 고효율의 필터를 사용하여 완전히 제거한 후 측정되었으므로 측정값 자체는 SO₂가 NH₃이 화학적으로 결합

하여 입자상 물질로 전환된 양을 간접적으로 나타낸다고 볼 수 있다.

그림 5는 주어진 여러 가지 반응체류시간 하에서 코로나가 일어날 정도로 충분한 크기의 전압을 펄스 형태로 공급하였을 때 나타나는 SO₂ 제거율 변화를 보인 것이다. 본 실험에서는 사용된 펄스 전압은 전압의 크기와 형태를 일정하게 둔 상태에서 주파수를 변화시키도록 한 것으로 그림 2에 나타난 형태로 인가된다. 주어진 인가전압에서 주파수를 증가시키므로 인해서 SO₂ 제거율은 10 % 정도의 증가를 보였다. 이는 주파수가 증가함으로 인해서 반응기내에서 하전된 반응물질 및 자유전자들의 운동에너지가 증대하게 되고 활발한 전장변화로 전자풍(Electric Wind)에 의한 난류가 형성되어 반응이 촉진된 결과로 추정된다.

그리고 SO₂ 제거율은 인가전압의 주파수가 증가함에 따라 상승됨이 나타나는 데 반응기의 전극에 가해지는 전압이 펄스가 없이 공급되면 SO₂ 제거율에 주는 영향은 나타나지 않는다. 그러므로 이러한 실험 결과는 SO₂와 NH₃간에 일어나는 반응이 코로나에 의해 발생하는 전자자체의 영향보다는 펄스형태로 인가되는 전장의 형태에 의해 지배적인 영향이 있음을 보여주는 것이다.

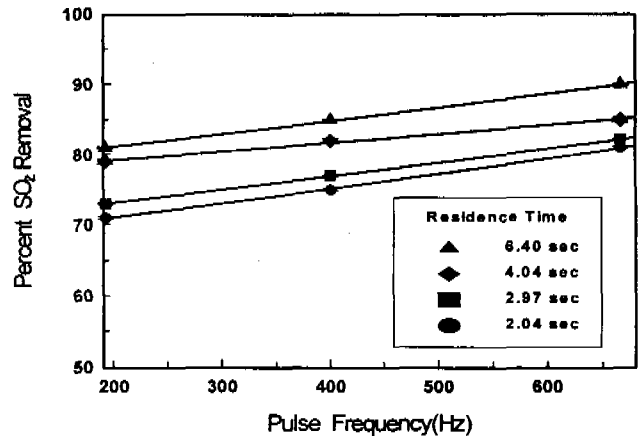


그림 5. Variation of percent SO₂ removal with respect to pulse frequency at different residence time. [Molar Ratio (NH₃/SO₂): 2, V_p: 38 kV, Current: 0.8 mA, Water Concentration: 3500 ppm]

그림 6은 고정된 형태의 펄스 코로나가 인가된 반응기내에서 유입되는 수증기 농도와 NH₃/SO₂ 몰비의 변화에 따른 SO₂ 제거율 변화를 보여준다.

수증기 농도가 증가함에 따라서 SO₂ 제거율은 완만한 증가곡선을 보인다. 수증기 농도는 SO₂와 NH₃

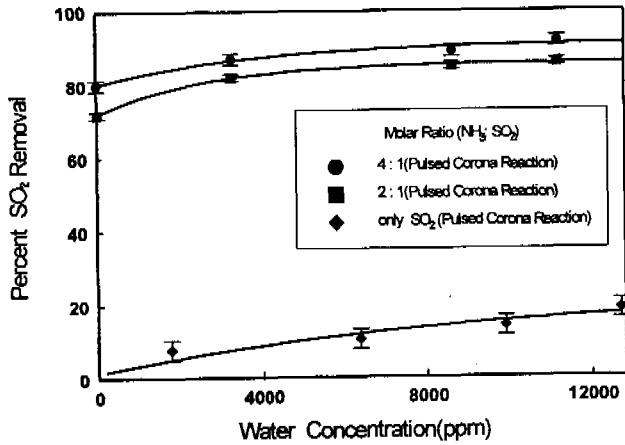


그림 6. Variation of percent SO₂ removal with respect to water concentration at different molar ratios of NH₃/SO₂ [Pulse Frequency: 400 Hz, V_p: 38 kV, Current: 0.8 mA, Residence time: 4 sec]

반응을 촉진하는 역할을 하나 어느 정도의 양 이상에서는 반응결과에 크게 영향을 주지는 않는 것으로 판단된다. SO₂와 반응을 위해 NH₃을 공급하지 않았을 때와 NH₃을 공급하였을 때에 수분이 하는 역할을 비교해 보면 NH₃을 공급하지 않았을 때에 수증기가 기여하는 역할이 다소 크게 나타나는 데 이는 NH₃이 존재하는 경우에 비해 수분에 의해 형성되는 OH 라디칼의 영향이 상대적으로 크게 나타남에 기인된다. 반응에 의해 생성되는 입자상 물질의 분포형태는 전술한 APS장치를 사용하여 측정하였는데 반응기내에서 일어나는 현상을 관찰하기 위해 반응기내로 공급되는 유량을 조절하여 반응기체중의 입경분포를 측정하였다.

그림 7은 실험시 측정된 입자상 물질의 전형적인 크기 분포를 나타낸다. 막대그래프로 표시한 것은 실제 측정된 값을 표현한 것이며 실선은 측정치를 대수정규분포함수를 적용하여 연속적인 분포로 재구성한 것이다. 이러한 표현방법으로 반응기내의 각 위치에 따라 샘플링된 입자상 물질의 분포를 대수정규분포함수로 재구성하여 정리한 결과가 그림 8에 보여진다. 본 실험에서 결정할 수 있는 최소 체류시간은 0.67 초인데 이 시간 이하의 체류시간에서 SO₂와 NH₃ 간에 열적반응과 라디칼 반응에 의해 기체상 물질에서 입자상 물질로의 전환이 거의 완성이 된다고 보여진다. 이때 생성된 입자상 물질은 펄스 전장이 인가된 반응기내에서 역학적으로 계속 성장하게 되어 입경이 점점 커지게 된다.

반면에 입경의 표준편차는 시간적으로 증가가 되어

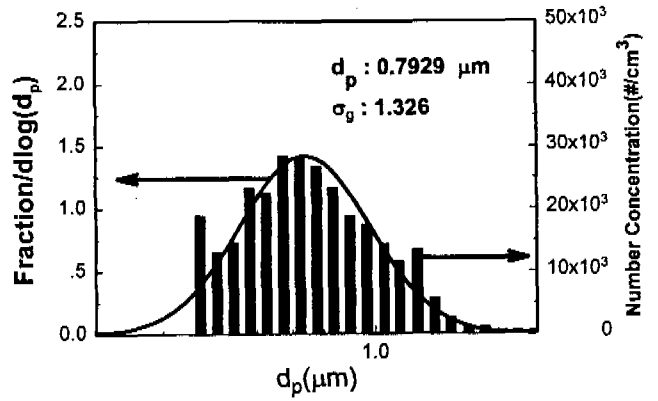


그림 7. Typical particle size distribution of the products. [Pulse Frequency: 667 Hz, Molar Ratio(NH₃/SO₂): 4, V_p: 38 kV, Current: 0.7 mA, Residence Time 2.78 sec, Water Concentration: 3500 ppm]

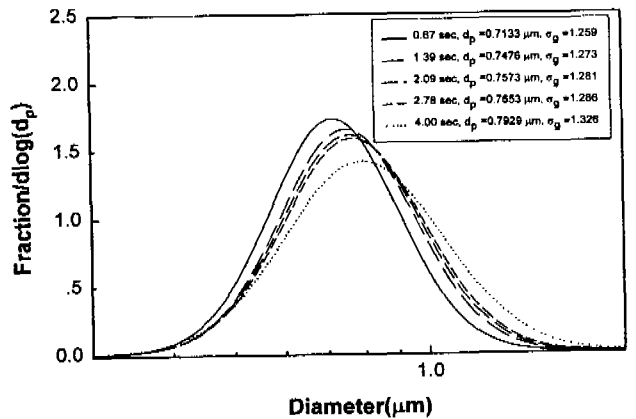


그림 8. Particle size distribution with respect to residence times. [Molar Ratio(NH₃/SO₂): 4, Pulse Frequency: 667 Hz, V_p: 38 kV, Current: 0.7 mA, Water Concentration: 3500 ppm]

나가는 데 이는 입자의 성장이 기생성된 입자상 물질들간의 응집과 계속되는 화학반응에 의해 새롭게 형성되는 입자상 물질의 기여에 의해 복합적으로 이루어 진다는 것을 보여준다. 펄스 코로나가 인가된 상태에서 SO₂와 NH₃의 반응에 의해 생성되는 고형생성물을 XRD (X-ray Diffractometer, 일본 RIGAKU사, Model D/MAX -2500)분석을 통해 파악하였는데 주요 생성물인 [NH₄]₂SO₄ (2θ = 16.6, 20.5와 29.2)의 XRD 패턴(Pattern)이 그림 9에 보여진다.

입자상 물질의 외형은 SEM(Scanning Electron Microscope, 일본 HITACHI사, Model S-4100)를 사용하여 관찰하였는데 반응에 의해 형성된 입자상 물질은 초기 형태로 보이는 원형입자와 응집체 형태

로 관찰되었다. 응집체는 개별 입자와 크기, 형태가 유사한 것들의 집합체인 것으로 확인되었는데 이러한 결과는 SO₂와 NH₃ 간에 반응시 형성되는 입자상 물질인 [(NH₄)₂SO₄]의 기하학적 형태가 입자들간에 일어나는 역학적 작용에 많은 영향을 받게 됨을 나타내는 것이다.

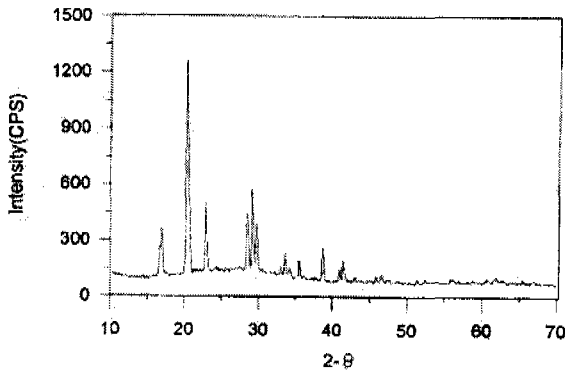


그림 9. X-ray diffractometer analysis of particles. [(NH₄)₂SO₄] generated from the reaction.

5. 결론

실험실 규모의 장치인 열적 에어로졸 반응기와 펄스 코로나 반응기에서 SO₂, NH₃과 H₂O간의 가스상 반응에 의한 입자상 물질로의 전환에 대한 실험이 수행되었다. 이에 따른 연구결과는 두 가지 측면으로 해석되어 질 수 있다. 먼저 반응기 전후의 농도값을 측정하여 SO₂ 제거량을 계산하는 SO₂ 제거율 측면과 반응에 의해 생성되는 입자상 물질의 성장과 분포 그리고 거동에 동역학적 요소를 유추하는 것으로 실험의 결과를 나타내었다.

- (1) 펄스 코로나 반응기에서는 열적반응과 함께 래디칼 반응에 의해 SO₂가 입자상 물질로 전환되며 열적 반응에서 보다 펄스 코로나의 공급은 약 10 ~ 15 % 가량이 증가가 관찰되었다. 이는 발생하는 고에너지의 자유전자에 의한 기체분자가 래디칼을 형성하고 이로 인해 반응율이 증가된 것으로 판단된다.
- (2) 펄스 코로나 반응기에서 반응율을 높이는 변수로는 펄스 주파수가 있으며 펄스 주파수의 증가는 자유전자의 운동에너지를 높여 기체분자와의 충돌 빈도를 증대시켜서 반응율을 높인 것으로

사료된다.

- (3) 수증기에 대한 영향은 제거율에 크게 영향을 미치지 않는 반면 반응의 촉매로서의 역할을 하는 것으로 여겨진다.
- (4) NH₃/SO₂의 몰비에 대한 영향은 다른 변수에 비해(주파수, 체류시간) 상대적으로 낮았으며 일정 몰비이상을 유지하면 SO₂ 제거율 증가를 위해 추가적으로 NH₃ 공급량을 증가시키는 것은 바람직하지 않다.
- (5) SO₂와 NH₃ 간의 반응에 의해 생성되는 입자상 물질들은 대수정규분포를 따르며 체류시간에 따라 입경분포는 점점 넓어지고 평균입경은 커지게 된다. 이는 기생성되는 입자상 물질들과 새로이 생성되는 입자상 물질들간의 상호작용(응집, 응축)에 대한 영향인 것으로 판단된다.
- (6) 펄스 코로나 반응기에서 생성되는 입자상 물질들의 평균 입경(0.7 μm)으로 큰 데 이는 코로나 방전으로 인한 자유 에너지의 증가로 입자상 물질들간의 상호 작용이 활발히 일어나는 데 기인된다.
- (7) SO₂와 NH₃ 간의 반응에 의해서 생성되는 입자상 물질은 ((NH₄)₂SO₄; Ammonium Sulfate)이었다.

참고문헌

- [1] 김종달, 박재윤과 고희석, "코로나 방전을 이용한 배기가스 중의 NO_x 제거", 한국전기전자재료학회지, 제 8권, 제 6호, pp 721-726, 1995.
- [2] 송영훈, 최연석, 김한석, 신완호, 길상인, 정상현, 최갑석, 최현구, 김석준와 장길홍, "저온 플라즈마 탈황 탈질공정의 운전전력 절감을 위한 실험연구", 한국대기보전학회지, 제 12권, 제 4호, pp 487-494, 1996.
- [3] 채재우, 전영남과 이상만, "Pulse Streamer Corona방전을 이용한 NO_x 저감효과", 한국환경공학회지, 제 16권, 제 3호, pp 1-10, 1994.
- [4] 최동진, 전기전자공학개론, 학문사, 1996
- [5] A. Mizuno, J. S. Clements and H. H. Davis, "A Method for the Removal of Sulfur Dioxide from Exhaust Gas Utilizing Pulsed Streamer Corona Electron Energization", IEEE Trans. IA, Vol 22, No 3, pp 516-522, 1986.

- [6] A. Mizuno, K. Shimizu, A. Chakrabarti, L. Dascalescu and S. F. Masulka, "NO_x Removal Process Using Pulsed Discharge Plasma", *IEEE Trans. IA*, Vol 31, No 5, pp 957-963, 1995.
- [7] A. Mizuno, K. Shmizu and S. Furuta, "Reactive Absorption of NO_x Using Wet Discharge Plasma Reactor", *IEEE Trans. IA*, Vol 31, No 6, pp 1463-1467, 1995.
- [8] B. M. Penetrante, M. C. Hasio, B. T. Merrite, G. E. Vogtlin and P. H. Wallman, "Comparison of electrical discharge techniques for nonthermal plasma processing of NO in N₂", *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Vol 23, No 4, pp 679-687, 1995.
- [9] B. T. Merrite, M. C. Hsiao, B. M. Penetrante, G. E. Vogtlin and P. H. Wallman, "No-Thermal Plasma Processing of VOCs and NO_x at LLNL", *the 88 Annual Meeting and Exhibition of the Air & Waste Management Association*, San Antonio, Texas, pp 1-23, 1995.
- [10] C. M. Nunez, G. H. Ramesy, W. H. Ponder, J. H. Abbott and L. E. Hamel, "Corona Destruction : An Involative Control Technology for VOCs and Air Toxic", *AIR & Waste*, Vol 43, pp 242-247, 1993.
- [11] E. M. Veldhulzen, W. R. Utgers and V. A. Butyurin, "Efficiency of NO Removal by Pulsed Corona Discharge", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol 16, No 2, pp 227-246, 1996.
- [12] G. Dinelli, L. Civitano and M. Rea, "Industrial Experiments on Pulse Corona Simultaneous Removal of NO_x and SO₂ from Flue Gas", *IEEE Trans. IA*, Vol 26, No 4, pp 535-541, 1990.
- [13] Hyuksang Chang and Yuri Choi, "Particulate Conversion of SO₂ by NH₃ Injection in a Pulsed Corona Aersol Ractor", *Aerosol Science and Technology*, submitted, 1998.
- [14] J. S. Chang, "The Role of H₂O and NH₃ on the Formation of NH₄NO₃ Aerosol Paricles and DeNO_x under the Corona Discharge Treament of Combustion Flue Gases, *J. Aero. Sci.*, Vol 20, No 8, pp 1087-1090, 1989.
- [15] J. S. Chang, P. A. Lawless and T. Yamamoto, "Corona Discharge Process", *IEEE Trans. IA*, Vol 19, No 6, pp 1152-1166, 1991.
- [16] J. S. Clements, A. Mizuno, W. C. Finney and R. H. Davis, "Combined Removal of SO₂, NO_x and Fly ash from Simulated Flue Gas using Pulsed Streamer Corona", *IEEE Trans. IA*, Vol 25, No 1, pp 62-69, 1989.
- [17] L. Civitano, A. Baroni and O. Sguerri, "Simultaneous Removal of NO_x and SO₂ from Flue Gases by Energizing Gases with Electrons Having Energy in the Range from SEV to 20 eV", *International Conference on Evolution in Beam Applications Takasaki(Japan)*, pp 455-460, 1991.
- [18] S. Masuda and H. Nakao, "Control of NO_x by Positive and Negative Pulsed Corona Discharges", *IEEE Trans. IA*, Vol 26, No 2, pp 374-383, 1990.
- [19] S. Masuda and S. Hosokawa, "Destruction of Gaseous Pollutants by Surface-induced Plasma Chemical Process (SPCP)", *IEEE Trans. IA*, Vol 29, No 4, pp 781-785, 1993.
- [20] T. Ohkubo, Y. Nomoto, J. S. Chang and T. Adachi, "NO_x Removal by a Pipe with Nozzle-Plate Electrode Corona Discharge System", *IEEE Trans. IA*, Vol 30, No 4, pp 856-861, 1994.
- [21] T. Oda, T. Takahashi and S. Masudaa, "Atmospheric Pressure Discharge Plasma Decomposition for Gaseous Air Contaminants-Trichloro Trifluoro ethane and Trichloroethylene", *IEEE Trans. IA*, Vol 32, No 2, pp 227-232, 1996.
- [22] V. Devovsky, 플라즈마 금속학, 반도출판사, 1992.