

저온 플라즈마 공정에 의한 NO_x 제거시 공정 변수의 영향

Effect of Process Variables on NO_x Removal by Low Temperature Plasma Process

박정환* 김동주** 김교선***
Park, Jung-Hwan Kim, Dong-Joo Kim, Kyo-Seon

Abstract

In this study, we analyzed the NO_x removal efficiency by the low temperature plasma process and investigated the effect of several process variables. Most of NO is converted into NO₂ and, later, into HNO₃ which reacts with NH₃ to form NH₄NO₃ particles. As the frequency of applying voltage increases, as the applied voltage increases or as the residential time increases, removal efficiency of the NO supplied initially increase. The removal efficiency of NO_x also increases with the increase of NH₃ supplied.

키워드 : 저온 플라즈마 공정, NO_x 제거.

Keywords : Low Temperature Process, Removal of NO_x.

1. 서론

최근 환경오염 문제가 세계적인 관심사로 대두됨에 따라 오염물 저감에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 NO_x와 SO_x는 대기오염의 및 산성비의 주된 원인으로 작용하고 있어 배출허용기준이 점점 더 강화되고 있다. 이에 대기오염 방지와 강화되고 있는 배출허용 기준을 충족시키기 위해서는 경제성 및 에너지 효율성을 고려한 오염물 제거장치 개발 및 설치가 요구된다. 기존의 NO_x나 SO_x제거에 사용되는 공정들로는 습식 공정인 알카리 흡수법, 선택적 촉매 환원법(Selective Catalytic Reduction ; SCR)과 선택적 비촉매 환원법(Selective Non-Catalytic Reduction ; SNCR) 등이 있다. 하지만 기존의 공정들은 제거 효율은 높으나 설비의 소형화가 어렵고 처리 과정에서 2차 오염물질이 발생하는 단점을 가지고 있다. 최근에는 탈황/탈질 공정으로서 경제적이고 고효율적인 저온 플라즈마를 이용하는 연구가 활발히 진행되

고 있다[1-4].

펄스 코로나 방전을 이용한 NO_x제거 연구는 이미 많이 수행되어 왔으나, NO_x제거시 부산물로 생성되는 입자들의 생성 및 성장에 대한 연구는 아직 부족한 상태이다. 또한 펄스 코로나 방전 기술의 실용화를 위해 NO 제거 효율에 대한 검증 및 장치의 대형화 시 발생하는 문제점 해결에 대한 연구도 요구되고 있는 실정이다.

본 연구에서는 펄스 코로나 방전 반응기를 이용한 NO_x제거시 공정변수의 영향 분석 결과를 이용해 실제 산업체에 적용할 수 있는 효율적인 공정조건의 제시와 NO_x제거시 부산물로 생성되는 입자의 생성 및 성장과 입자상 물질의 처리에 있어서 중요한 정보인 입자상 물질의 양적 변화와 분포상의 변화를 실험적으로 체계적으로 분석하였다.

2. 이론

저온 플라즈마 공정에서는 대기압 상태에서 방전 전극에 인가된 고전압에 의해 전극 주변에 은전기장이 형성된다. 저온 플라즈마에 의해 생성된 전자들은 전기장에 의해 가속되어 높은 에너지를

* 강원대학교 대학원 화학공학과 석사과정
** 강원대학교 대학원 화학공학과 박사과정
*** 강원대학교 화학공학과 교수, 공학박사

가지게 되는 반면 질량이 큰 이온과 분자는 가속되지 않아 낮은 에너지를 가지게 되므로 저온 플라즈마가 발생하게 된다. 전자들은 반응기 내로 공급되는 기체들과 충돌하여 반응성이 강한 라디칼들[H, N, O, O₃, OH, HO₂, O(D)]과 2차 전자들을 생성하게 된다. 저온 플라즈마 반응기내에서의 플라즈마 화학에 의해 생성된 라디칼들은 산화성 라디칼(O, O₃, OH, HO₂)과 환원성 라디칼(NH, NH₂, N, H)로 구분될 수 있다. 강한 활성을 가진 라디칼들은 다른 라디칼이나 분자들과 반응하게 된다. 저온 플라즈마 반응기 내에서 NO_x는 라디칼들과의 반응에 의해 N₂, N₂O, N₂O₅, 및 질산(HNO₃, HNO₂) 등으로 전환된다. HNO₃와 HNO₂는 NH₃와 반응하여 암모늄염과 같은 입자상 물질을 생성하게 된다.

Fig. 1에서는 저온 플라즈마 공정에 의한 NO_x 제거 반응기구를 개략적으로 나타냈다. NO는 환원성 라디칼들과 반응하여 N₂가스로 전환되거나 산화성 라디칼들과의 반응에 의해 HNO₂ 혹은 NO₂로 전환된다. NO₂는 OH나 HO₂ 라디칼과 반응하여 HNO₃로 전환되며 HNO₂나 HNO₃는 NH₃와 반응하여 고체 입자인 암모늄염(NH₄NO₂, NH₄NO₃)으로 전환된다. NO_x제거 공정 중에는 Fig.1에 나타낸 반응경로 (1)에 의해 NO가 새로이 생성될 수 있다.

3. 실험 방법 및 내용

저온 플라즈마 반응기에서 탈질 연구를 위해서 사용한 실험장치의 개략도는 Fig. 2와 같다.

실험장치는 반응물의 주입 및 제어부, 반응기, 전력공급 및 제어부 그리고 반응 부산물 측정부로 이루어져 있다. NO_x제거 실험 시 수분의 영향을 고려하기 위해 일정량의 수분을 bubbler를 사용하여 O₂가스에 포화시켜 반응기 내로 공급하였다.

O₂가스에 포화된 수분이 반응기내로 공급되기 전에 응축하는 것을 방지하기 위해 heating tape를 사용하여 가스의 온도를 일정하게 유지시켰다. 반응기로 공급되는 NH₃가 반응기내로 공급되기 전에 NO와 반응하는 것을 방지하기 위해서 NH₃ 공급선을 NO공급선과 분리하였다. 반응기로 공급되는 각각의 가스 유량은 MFC(Mass Flow Controller, 미국, Tyran, model FC-280S)를 사용하여 조절하였다.

NO 제거를 위해 본 연구에서 사용한 저온 플라즈마 반응기는 Fig 3에서와 같이 cylinder-wire 형으로써 실린더 내경은 5cm이고 길이는 38cm이며 반응기의 재질은 Pyrex이다. 플라즈마 발생 전극은 반응기 중간에 설치된 stainless wire (직경 2mm)이며, 접지전극은 반응기 내벽에 stainless sieve로 설치하였다. 접지전극은 1mm인 원통이며 길이는 30cm이다.

반응기내에 플라즈마를 발생시키기 위해 고전압 발생기를 사용하였다. 실험 동안에 플라즈마 발생 전극에 공급되는 전압의 크기와 주파수는

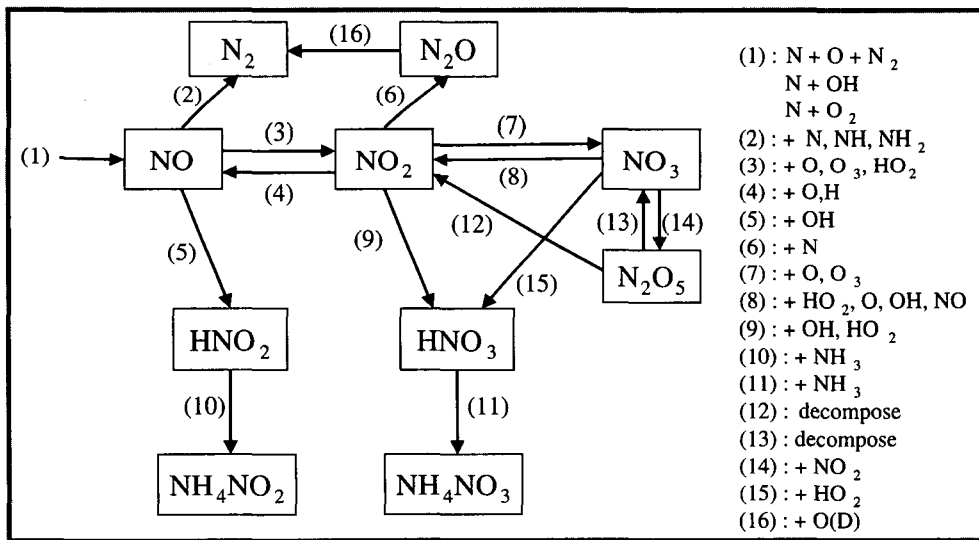


Fig. 1. Schematic of plasma reaction mechanisms for NO_x removal.

저온 플라즈마 공정에 의한 NO_x 제거시 공정 변수의 영향

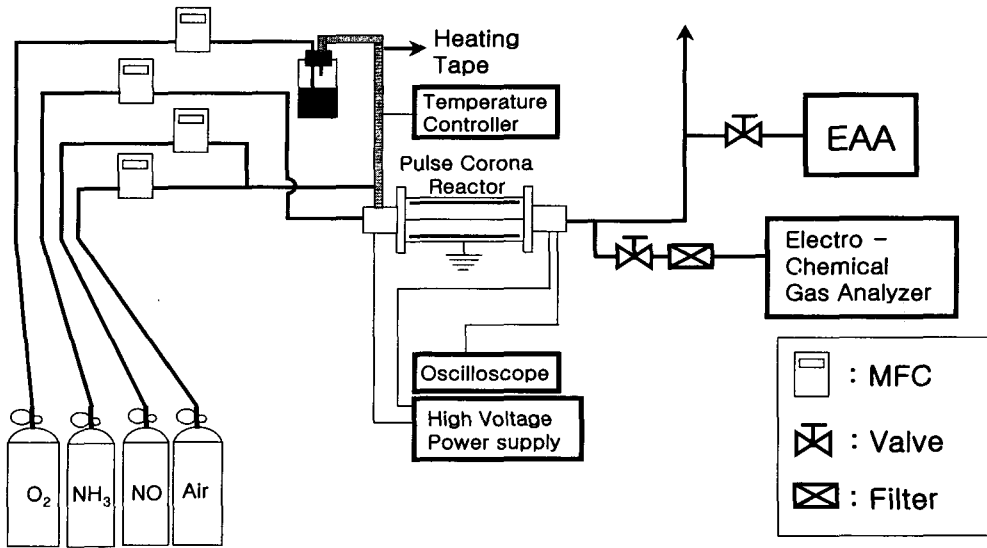


Fig. 2. Schematic diagram of experimental set up.

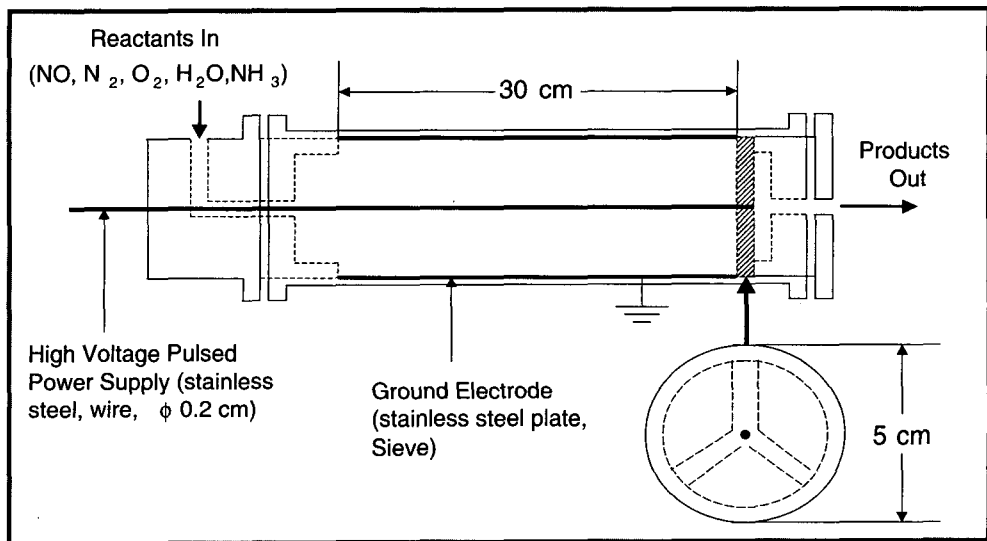


Fig. 3. Schematic of low temperature plasma reactor.

오실로스코프(Tektronix TDS 220)를 사용하여 측정하였다. 플라즈마 방전 후 NO_x의 농도를 측정하기 위해 반응기 배출구에 Electro-Chemical Gas Analyzer(Digitron, GreenLine MK II)을 설치하여 측정하였다. 플라즈마 반응기 내에서 생성된 입자

상 물질은 배출구에 연결된 분석기 입구에 고효율의 필터를 설치하여 완전히 제거하였다. 반응기 내에서 생성된 입자상 물질의 양적 변화와 분포상의 변화는 입자상 물질을 백필터나 전기집진기 등을 사용하여 제거, 혹은 회수할 경우 효율성을 극

대화하기 위해서는 입자들의 크기 분포에 대한 정보가 필요하다. 반응기 내에서 생성된 입자들의 크기 분포를 측정하기 위해 반응기 배출구에 EAA(Electrical Aerosol size Analyzer, 미국 TSI 사, model 3030)를 설치하였다. 일반적으로 화학적 반응으로 생성되는 에어로졸을 측정할 경우 측정대상의 에어로졸의 수 농도가 측정장비의 측정범위를 벗어나게 되어 심한 측정오차를 발생시키는 원인이 되므로 본 연구에서는 회석장치를 사용하여 문제점을 극복하였다. 회석장치에 공급되는 공기량은 MFC를 사용하여 조절하였다.

4. 결 과 및 고 찰

저온 플라즈마 공정에서 공정변수 변화에 따른 NO 제거율을 알아보기 위해서 체류시간, 공급 전압, frequency, 수분의 농도를 변화시켰다. $[NO]_0$ 에 대한 기준 조건으로 300ppm을 사용하였다.

Fig. 4에서는 체류시간과 공급 전압의 변화에 따른 NO의 제거율을 나타냈다. 체류시간(3-11초)이 증가함에 따라, 또는 공급 전압(20-50Kv)이 증가함에 따라, NO 제거율이 증가하는 것을 보여주고 있다. 반응기내 공급되는 전압이 증가할수록 전극 주변에 강한 전기장이 형성되어 전자들이 많이 생성되어지고 높은 전기장에 의하여 생성된 전자들은 가속화되어 공급된 기체들과 충돌하여 반응성이 강한 라디칼[$H, N, O, O_3, OH, HO_2, O(^1D)$]등들과 2차 전자들을 생성하게 된다. 이렇게 생성된 라디칼들과 공급된 NO가 반응하여 NO_x 가 제거되게 된다. 따라서 공급 전압이 증가할수록 더 많은 라디칼들이 생성되고 이러한 라디칼들에 의해서 NO의 제거율이 증가하게 된다. 그리고 체류시간이 증가할수록 공급된 기체가 반응기내에서 활성화된 라디칼들과의 반응 시간이 길어져 체류시간이 증가할수록 NO의 제거율은 증가하게 된다.

Fig. 5는 NH_3 첨가에 따른 NO 제거율을 나타내었다. 초기 NO 농도를 300ppm, 수분 2%로 공급했을 때, NH_3 를 공급하지 않을 때와 NH_3 농도를 300ppm로 공급했을 때를 비교해서 NH_3 가 NO 제거에 미치는 영향을 알아보았다. 저온 플라즈마 반응기내에서 NO는 환원성 라디칼들(NH, NH_2, N, H)과 반응을 하여 N_2 가스로 전환되거나, 산화성 라디칼(O, O_3, OH, HO_2)들과 반응하여 HNO_2 또는 HNO_3 로 전환되며. 전환된 HNO_2 또는 HNO_3 는 반응기로 공급된 NH_3 와 반응을 하여, 고체입자인 암모늄염(NH_4NO_2, NH_4NO_3)로 전환된다. Fig. 5에서와 같이, NH_3 를 공급함에 따라, 반응기내에서 입자상 물질이 생성되었으며, NO 제거율은 35%에서 62.5%로 약 28% 정도로 증가하는

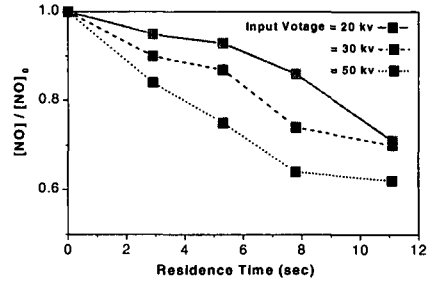


Fig. 4. NO removal efficiencies for various input voltages as a function of residence time ($[NO]_0=300ppm$, frequency=200Hz).

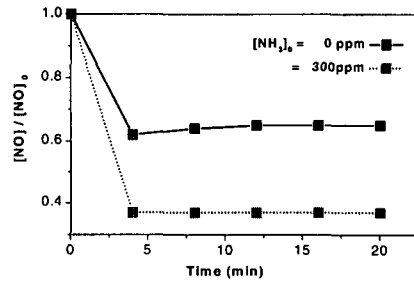


Fig. 5. NO removal efficiencies for various NH_3 concentration as a function of time ($[NO]_0=300ppm$, input voltage=50kv, residence time=7.8s).

것으로 나타났다.

Fig. 6은 공급 전압의 pulse frequency 변화에 따른 NO 제거율을 나타내었다. 공정 조건으로 초기 NO 농도는 300ppm, 공급전압은 20-50Kv, 수분 2%, 체류시간을 3초로 했을 때, pulse frequency를 100-200Hz로 변화시켰다. Fig. 6에서와 같이 공급 전압이 낮을 때에는 pulse frequency를 증가 시켜도 NO 제거량이 크게 증가하지 않았지만

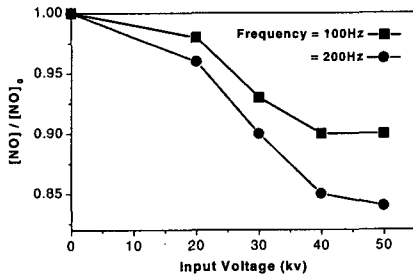


Fig. 6. NO removal efficiencies for various frequency as a function of input voltage ([NO]₀=300ppm, residence time=3s).

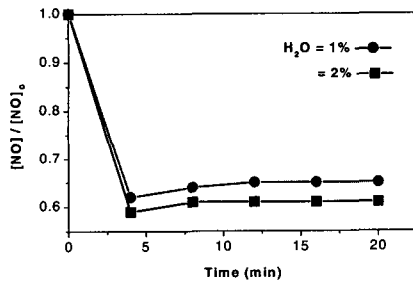


Fig. 7. NO removal efficiencies for various H₂O concentration as a function of time ([NO]₀=300ppm, input voltage=50kv, residence time=7.8s).

공급 전압을 50Kv까지 증가시켰을 때는 pulse frequency 증가에 따라서, NO 제거율이 크게 증가하였다. 이는 공급 전압이 작을 때에는 pulse frequency를 증가시켜도 공급 전압이 약해서 반응기내에서 생성되는 전기장의 세기가 작아 플라즈마 방전이 방전극 근처에 작게 형성되기 때문에 공급기체가 반응할 수 있는 공간이 작아서 NO 제거율이 높지 않다. 하지만 공급전압이 높을 때는 전기장이 강하게 형성되어 공급기체와 반응하는 공간이 커지게 되며, pulse frequency를 증가시키면 반응기내 형성된 플라즈마 구역이 반응기 전체에 균일하게 형성되기 때문에 반응기 전체에서 공

급기체가 반응을 하여, NO 제거율이 증가하게 된다. 따라서 공급전압과 pulse frequency는 같이 증가시켜야 만이 반응기내에 균일하고 반응면적이 넓은 방전을 얻을 수 있고, NO 제거율이 증가하게 된다.

Fig. 7은 수분의 농도 변화에 따른 NO 제거율을 나타내었다. 공정조건으로 초기 NO 농도 300ppm, 공급 전압 50Kv, 체류시간 7.8초로 하고 반응기로 공급되는 수분의 양을 1%에서 2%로 변화시켰다. 수분은 저온 플라즈마 공정에 플라즈마 화학 반응에 의해 OH 및 HO₂와 같은 활성 라디칼들을 생성하며, HO₂는 NO₂의 생성 반응에 관계되고, OH와 HO₂는 NO₂가 HNO₃로의 소모 반응에 관계된다. 수분을 공급하지 않았을 때와 1% 공급했을 때는 NO 제거율의 변화가 없었고, 수분을 1%에서 2%로 증가시켰을 때는 NO 제거율이 3%정도 증가하는 것으로 나타났다.

5. 결론

저온 플라즈마 반응기를 이용하여 공정 변수 변화에 따른 NO제거 특성을 실험적으로 분석하였다. 공정 변수의 영향을 알아보기 위해 공급 전압, pulse frequency, 수분의 농도, NH₃ 첨가 등을 변화시켰다.

저온 플라즈마 반응기에 인가된 전압이 증가함에 따라, 또는 반응기에 인가된 전압의 frequency가 증가함에 따라, 그리고 반응기내 기체의 체류시간이 증가함에 따라, 초기에 공급된 NO의 제거량은 증가하였다. NH₃ 첨가함에 따라, 동일 공정조건에서의 NO의 제거량은 약 28%정도 증가하였으며, 수분을 1%에서 2%로 증가시켰을 때, NO의 제거율이 약 3%정도 증가하였다.

본 연구의 결과는 NO_x나 SO_x같은 대기오염 물질 제거 공정이나 또는 VOCs 같은 휘발성 유기 물질 제거 공정을 실제 산업체에 적용할 수 있는 효율적인 공정조건의 제시와 저온 플라즈마 공정의 실용화를 위한 중요한 기초 자료를 제공할 것으로 기대한다.

참고문헌

- [1] Chang, J. S., Looy, P. C., Nagai, K., Yoshioka, T., Aoki, S. and Maezawa, A.(1996). *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, **32(1)**, 131
- [2] Clements, J. S., Mizuno, A., Wright, C. F., and Davis, R. H.(1989). *IEEE Trans. IA*, **25(1)**, 63-69.

- [3] Masuda, S. and Nakao, H.(1990). *IEEE Trans. IA*, **26**(2), 374-382.
- [4] Masuda, S. and Hosokawa, S.(1993). *IEEE Trans. IA*, **29**(4), 781-785.
- [5] Mizuno, A., Shimizu, K., Chakrabarti, A., Dascalescu, L. and Masulka, S. F.(1995). *IEEE Trans. IA*, **31**(5), 957-963.
- [6] Kim, D. J. and Kim, K. S. (2000a). *HWAHAK KONGHAK*, **38**(5), 711.
- [7] Kim, K. S. and Kim, D. J. (2001b). *Aerosol Sci. Technol.*, accepted.
- [8] Kim, D. J., Choi, Y. R. and Kim, K. S. (2001c). *Plasma Chem. Plasma Process.*, accepted.
- [9] Mok, Y. S., Ham, S. W. and Nam, I.(1998a), *IEEE Tran. Plasma Sci.*, **26**, 1566.
- [10] Mok, Y. S., Nam, I., Chang, R. W., Ham, S.W., Kim, C. H. and Jo, Y. M.(1998b), Kyongju, Korea, 270.
- [11] Mok, Y. S., and Nam, I.(1999), *Chem. Eng. Technol.*, **22**, 527
- [12] Mok, Y. S., Lee, H. W., Hyun, Y. J., Ham, S. W., Kim, J. H. and Nam, I. S.(2001). *Korea J. Chem. Eng.*, **18**(3), 308-316.
- [13] Nunez, C. M., Ramsey, G. H., Ponder, W. H., Abbott, James, H. and Hamel, L.(1993). *AIR & WASTE*, **43**, 242-247.
- [14] 문제덕, 이근택.(1994). *대한 환경공학회지*, **16**(2), 149-156.
- [15] 함성원, 박헌휘, 목영선.(1999). *HWAHAK KONGHAK*, **37**(5), 759-766.