

펄스 코로나 방전 공정에서 탈질, 탈황 효율의 실험적 분석

Experimental Analysis on the Desulfurization and Denitrification Efficiencies in Pulsed Corona Discharge Process

김 성 민* 김 교 선**
Kim, Sung-Min Kim, Kyo-Seon

Abstract

In this study, we analyzed NO_x and SO_x removal efficiencies by a pulsed corona discharge process and investigated the effect of several process variables. The removal efficiencies of NO and SO_2 were measured changing the process variables of initial concentrations of NO , H_2O , and NH_3 , SO_2 , applied voltage, pulse frequency and residence time.

As the applied voltage or the frequency of applied voltage or the residence time increases, the NO and SO_2 removal efficiencies increase. The NO and SO_2 removal efficiencies also increase by the addition of O_2 or H_2O , or by using the large diameter of the discharge electrode. The experimental results can be used as a basis to design the pulsed corona discharge process to remove NO_x , SO_x and VOCs.

키워드 코로나 방전, NO_x 제거, SO_x 제거.

Keyword : Corona Discharge, NO_x removal, SO_x removal

1. 서 론

환경오염 문제 중 대기오염 가스의 누출여부는 다른 어떤 것보다도 최근에 그 심각성을 드러내고 있다. 대기 중 배출되는 오염원을 저감시키기 위해서는 장기적인 차원에서 오염물 제거장치의 개발 및 설치가 요구된다. 이에 오염물 저감을 위한 많은 연구가 진행되는 가운데 기존의 NO_x 및 SO_x 제거 공정들의 제거 효율이 높은 반면 설비의 소형화가 어렵고 처리 과정에서 2차 오염물질이 발생하는 단점을 보완하고자하는 연구가 보다 더 활발히 진행되고 있다. 저온 플라즈마 탈황 탈질 공법은 대기압 조건에서 플라즈마 방전화학을 일으켜 배연가스에 포함된 아황산가스 및 질산화물을 제거하는 기술인데, 최근 들어 세계 각국에서 규제

하는 가스의 종류가 SO_2 를 비롯하여 NO_x , VOC(volatile organic compound), CO_2 등으로 확대됨에 따라 하나의 시스템에서 이들 유해가스를 동시에 처리할 수 있어 본 기술의 중요성이 높아지고 있다[1]. 특히 NO_x 는 SO_x 와 함께 대기오염 및 산성비의 주된 원인으로 작용하고 있어 배출허용기준이 점점 더 강화되고 있어서 경제성 및 에너지 효율성을 고려한 오염물 제거장치 개발 및 설치가 더욱 요구되고 있다. 이에 따라 최근에는 탈질 및 탈황 공정으로서 경제적이고 고효율적인 저온 플라즈마를 이용하는 연구가 활발히 진행되고 있다[2-4].

코로나 방전 공정은 대기압 상태에서 전극이 고전압을 인가했을 경우 전극 주변에 생성된 코로나에 의해 높은 전기장이 형성된다. 코로나 방전으로 생성된 전자들은 전기장에 의해 가속되어 높은 에너지를 가지게 되는 반면, 질량이 큰 이온과 분자들은 가속되지 않아 낮은 에너지를 가지게 되므로 저온 플라즈마가 발생하게 된다. 최근 연구

* 강원대학교 대학원 화학공학과 석사과정

** 강원대학교 화학공학과 교수, 공학박사

에 의하면 코로나 방전의 에너지 효율성을 높이기 위해 두 전극에 고전압을 펄스 상승시간이 극히 빠르고(100-500 ns) 펄스 폭이 좁은(1 μ s 이하) 펄스 형태로 인가하여 저온 플라즈마를 발생시키고 있다[5-6].

코로나 방전 공정은 1) 기존의 공정과는 달리 전석 공정으로서 폐수처리와 같은 2차 처리 공정이 필요가 없고 2) NO_x 및 SO_x 제거에 사용될 경우 유안/초안비료와 같은 부산물이 생성되며 3) 설치면적 및 초기 투자비용이 적어 기존 산업설비에 연결설치가 용이하다는 장점을 가지고 있어 실용성이 클 것으로 기대되고 있다. 또한 탈질 이외에도 휘발성 유기물(VOC), 악취, 다이옥신, 프레온 등의 여러 유해가스의 처리 및 하나의 시스템에서 동시에 처리할 수도 있다는 장점이 있다[7-10].

본 연구에서는 펄스 코로나 방전 공정 시 공정 변수 변화에 따른 NO_x 및 SO_x의 제거 효율과 특성을 실험적으로 분석하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 실험 장치

펄스 코로나 방전 반응기에서 탈질 연구를 위해서 사용한 실험장치의 계략도는 Fig. 1과 같다. 실험장치는 반응물의 주입 및 제어부, 반응기, 전력공급 및 제어부 그리고 반응 부산물 측정부로 이루어져 있다. NO_x 및 SO_x 제거 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 다른 기체와 반응하는 것을 방지하기 위해서 NH₃ 공급선을 다른 기체 공급선과 분리하였

다. 반응기로 공급되는 각각의 가스 유량은 MFC(Mass Flow Controller, 미국, Tyran, model FC-280S)를 사용하여 조절하였다.

NO 및 SO₂ 제거를 위해 본 연구에서 사용한 펄스 코로나 방전 반응기는 cylinder-wire형으로써 실린더 내경은 5cm이고 길이는 38cm이며 반응기의 재질은 Pyrex이다. 코로나 발생 전극은 반응기 중간에 설치된 stainless wire (직경 0.1, 0.5, 1mm)이며, 집지극은 반응기 내벽에 stainless sieve로 설치하였다. 집지전극은 1mm인 원통이며 길이는 30cm이다.

반응기내에 코로나를 발생시키기 위해 고전압 발생기(한국 Switching 사)를 사용하였다. 실험 동안에 코로나 발생 전극에 공급되는 전압의 크기와 주파수는 오실로스코프(Tektronix TDS 220)를 사용하여 측정하였다. 코로나 방전 후 NO_x와 SO₂의 농도를 측정하기 위해 반응기 배출구에 Electro-Chemical Gas Analyzer (Digitron, GreenLine MKII)을 설치하여 측정하였다

2.2 실험 방법

실험은 상온 상압에서 행하여 졌으며, 반응기로 공급되는 가스 유량은 MFC를 사용하여 N₂, O₂, H₂O, NO, SO₂, NH₃가스의 유량과 초기농도를 실험 목적에 따라 조절한 후 정상상태가 되도록 10분 정도 유지시킨 후 실험을 하였다. 펄스 코로나 반응기에 공급되는 반응물의 유량은 MFC를 이용하여 조절하였는데 사용된 MFC의 지시유량은 제작사가 제시한 자료를 사용하지 않고 버블러 유량계를 사용하여 시험 전후에 수 차례 보정(calibration)을 하여 절대 공급량을 확인하였다. NO 및 SO₂ 제거시 공정변수의 영향을 알아보기 위해서 반응기로 인가되는 전압을 20, 30, 40, 50[kV]로, 펄스 주파수는 50, 100, 150, 200[Hz]로 변화시켰고, 체류시간을 2.9, 2.94, 5.3, 5.43, 7.2,

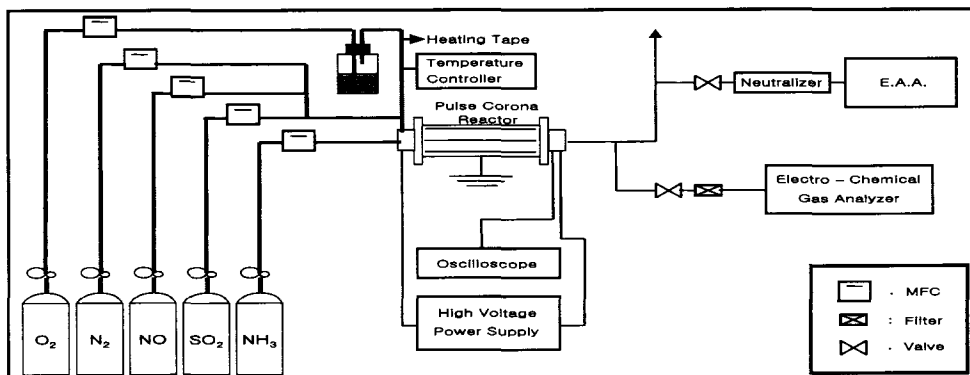


Fig. 1 Schematic diagram of experimental set up.

78. 11.1[sec]로 변화시켜가며 제거에 미치는 영향을 조사하였다 모든 데이터는 3회 이상 측정하여 평균치를 사용하였다

로 사료된다[11].

3. 실험 결과

3.1 NO_x 제거 효율

펄스 코로나 방전 반응기에서 공정변수 변화에 따른 NO 제거율을 알아보기 위해서 체류시간, 공급 전압, frequency, 방전극의 두께를 변화시켰으며, 가스 조성 변화에 따른 NO 제거율을 알아보았다

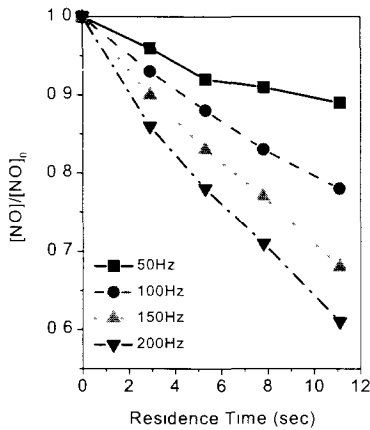


Fig. 2 NO removal efficiencies for various pulse frequencies as a function of residence time ([NO]₀=300ppm, Applied voltage = 50kv).

Fig 2는 반응기로 인가되는 전압의 펄스 주파수 변화가 NO 제거에 미치는 영향을 나타내었다 반응기로 인가되는 전압을 50kV로, 초기 NO 농도는 300ppm으로, 펄스 주파수는 50, 100, 150, 200Hz로 변화시키면서 체류 시간 변화에 따른 NO 제거 특성을 알아 보았다 체류 시간이 증가함에 따라 50Hz일 때는 NO 제거율이 4%에서 9%로 5%정도 NO 제거율의 증가가 나타났고, 200Hz일 때는 14%에서 39%로 NO 제거율이 25% 정도 증가하는 것으로 나타났다

이는 펄스 주파수가 증가함에 따라 단위시간당 방전의 지속시간이 길어지고 반응기 전체에 걸쳐서 낮은 주파수 일 때 보다 더욱 균일하게 방전 영역이 형성되고 이와 더불어 체류 시간이 증가하게 되면 반응기로 공급된 NO가 반응하는 시간과 면적이 증가하여 NO 제거 효율이 증가하는 것으

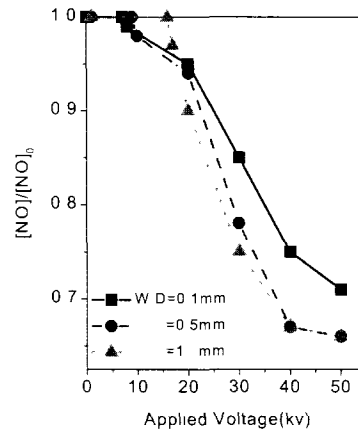


Fig 3 NO removal efficiencies for various wire Diameters as a function of applied voltage ([NO]₀=200ppm, Residence time=5.3s)

Fig 3은 방전극의 두께 변화가 NO 제거율에 미치는 영향을 나타내었다 방전극으로 사용된 wire의 재질은 stainless steel이며, 방전극의 두께를 0.1, 0.5, 1mm로 변화시켜 가면서 NO 제거 특성을 알아보았다 초기 NO 농도는 200ppm으로, 체류시간은 5.3초로, 펄스 주파수는 200Hz로 하였다 방전극의 두께가 감소할수록 NO가 제거되기 시작하는 전압은 낮아졌다. 0.1mm일 때는 9kV에서, 0.5mm일 때는 10kV에서 그리고 1mm일 때는 18kV부터 NO 제거가 시작되었다 방전극의 두께가 0.1mm일 때는 50kV에서 29%의 NO 제거율을 나타내었고 0.5mm일때와 1mm일때는 39%의 NO 제거율을 나타내었다 이는 방전극의 두께가 증가함에 따라 방전 면적이 넓어져 O₃의 발생량이 증가하여 NO의 소모반응이 증가하고 또한 방전극이 얇을 때 보다 더욱 균일한 전기장이 형성되기 때문이라고 사료된다[12].

Fig. 4는 가스 조성이 NO 제거에 미치는 영향을 나타내었다. 초기 NO 농도는 300ppm, 체류시간은 7.8초, 펄스 주파수는 200Hz로 하였을 때, 수분과 O₂ 첨가에 따른 NO 제거율을 알아보았다. 먼저 NO와 N₂ 가스만을 혼합하였을 때는 NO 제거율이 42%였던 것이 NO + N₂ 혼합가스에 O₂를 첨가함에 따라 52%로 NO 제거율이 증가하였다 그리고 NO + N₂ + O₂ 혼합가스에 수분을 첨가하였을 때는 60%로 NO 제거율이 증가하는 것으로 나타났다 이는 수분과 산소가 첨가됨에 따라 NO 소모 반응에 관여하는 산화성 라디칼(O, O₃, OH,

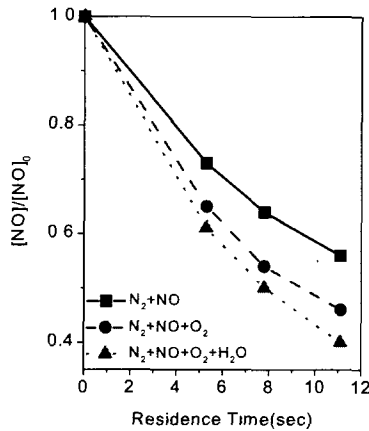


Fig. 4 NO removal efficiencies for various gas compositions as a function of residence time ($[NO]_0=300\text{ppm}$, Residence time=7.8s).

HO₂)들의 생성량이 증가하여 NO 제거율이 증가하는 것으로 사료된다[13].

3.2 SO_x 제거 효율

펄스 코로나 방전 반응기에서 공정변수 변화에 따른 SO_x 제거율을 알아보기 위해서 체류시간, 공급 전압, frequency, 초기농도를 변화시켜서 SO_x 제거율을 알아보았다.

Fig. 5는 반응기로 인가되는 전압과 초기 SO₂ 농도 변화가 SO₂ 제거에 미치는 영향을 보여주고 있다. 반응기로 인가되는 전압을 20 - 50kV로 증가시켰으며, 펄스 주파수는 200Hz로, 반응기로 공급되는 초기 SO₂ 농도는 800, 1200, 1500ppm으로 변화시켰다. 초기 SO₂ 농도가 증가할수록 SO₂ 제거율이 감소하는 것을 보여주고 있다. 이는 초기 이온 초기 SO₂ 농도가 높으면 같은 에너지를 인가하였을 때 반응기 내에서 SO₂ 제거에 요구되는 에너지가 상대적으로 많이 필요하게 되므로 반응기로 공급되는 초기 SO₂ 농도가 증가할수록 SO₂의 제거율이 감소하는 것으로 사료된다. 또한 Fig. 5에는 인가전압 변화에 따른 SO₂ 제거율을 나타내었다. 인가전압이 증가할수록 SO₂ 제거율이 증가하는 것을 보여주고 있다. 이는 반응기로 인가되는 전압이 증가할수록 반응기내 공급되는 에너지가 증가하게 되고 이로 인해서 반응기 내에 형성되는 하는 것을 보여주고 있다. 이는 반응기로 인가되는 전압이 증가할수록 반응기내 공급되는 에너지가 증가하게 되고 이로 인해서 반응기 내에 형성되는

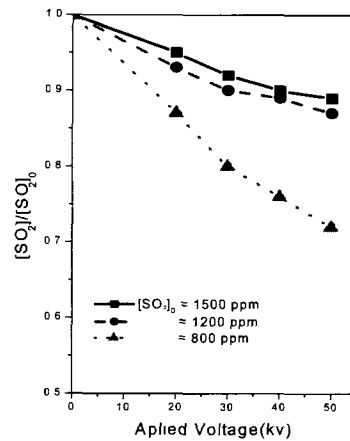


Fig. 5 SO₂ removal efficiencies for various initial SO₂ concentrations as a function of applied voltage (Pulse frequency=200Hz. Residence time=7.2s).

코로나 방전이 강해지기 때문이다[10]. 이러한 방전이 강해지는 현상은 눈으로 확인할 수 있었다.

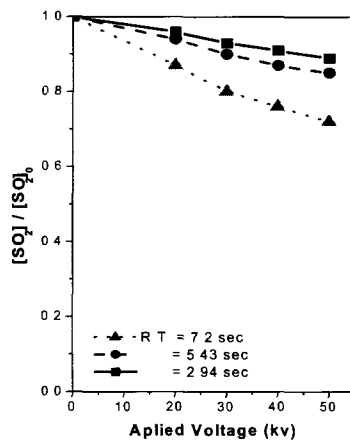


Fig. 6 SO₂ removal efficiencies for various Residence time as a function of Applied voltage ($[SO_2]_0=800\text{ppm}$, Pulse frequency=200Hz).

Fig. 6은 반응기로 유입되는 기체의 체류 시간(기체 유량)이 SO₂ 제거에 미치는 영향을 나타냈다. 반응기로 인가되는 전압을 20 - 50kV로 증가시켰으며, 펄스 주파수는 200Hz로, 체류시간은 2.94, 5.43, 7.2sec로 변화시켰다. 체류 시간이 증

가함에 따라 SO₂ 제거율이 전인가전압 범위에서 증가하는 것으로 나타났다. 이는 체류 시간이 증가함에 따라 반응기 내에서 형성된 방전 영역에 반응기로 공급된 SO₂가 머무는 시간이 길어져 반응하는 시간이 길어지게 되어 체류 시간이 증가함에 따라 SO₂의 제거율이 증가하는 것으로 사료된다. 또한 체류시간과 함께 전압이 증가하여도 SO₂ 제거량이 증가하는 것을 보였다.

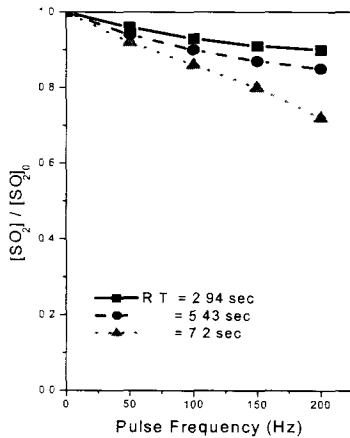


Fig. 7 SO₂ removal efficiencies for various Residence times as a function of pulse frequency ([SO₂]₀=800ppm, Applied voltage=50kv).

Fig 7은 반응기로 인가되는 전압의 펄스 주파수 변화가 SO₂ 제거에 미치는 영향을 나타내었다. 반응기로 인가되는 전압을 50kV로, 초기 SO₂ 농도는 800ppm으로, 펄스 주파수는 50, 100, 150, 200Hz로 변화시키면서 체류 시간 변화에 따른 SO₂ 제거 특성을 알아보았다. 펄스 주파수가 증가할수록 SO₂ 제거율이 증가하는 것으로 나타났다. 이는 펄스 주파수가 증가함에 따라 단위시간당 방전의 지속시간이 길어지고 반응기 전체에 걸쳐서 낮은 주파수 일 때 보다 더욱 균일하게 방전 영역이 형성된다. 또한 이와 더불어 체류 시간이 증가하게 되면 반응기로 공급되어 SO₂가 반응하는 시간이 증가하여 SO₂ 제거 효율이 증가하는 것으로 사료된다

4. 결론

펄스 코로나 방전 반응기를 이용하여 공정 변수 변화에 따른 NO 및 SO₂ 제거 특성을 실험적으로 분석하였다. 공정 변수로는 초기 NO 농도, 초기 SO₂ 농도, 인가 전압, pulse frequency, 체류시간, 방전극의 두께, 가스 조성등을 변화시켰다

펄스 코로나 방전 반응기에 인가된 전압이 증

가함에 따라, 또는 반응기에 인가된 전압의 frequency가 증가함에 따라, 그리고 반응기 내 기체의 체류시간이 증가함에 따라 NO 및 SO₂의 제거효율이 증가하였다. 또한 NO 및 SO₂의 초기농도가 감소할수록 NO 및 SO₂의 제거효율이 증가하였다[13].

본 연구의 결과는 대기오염 물질인 NO_x나 SO_x 또는 VOCs 같은 휘발성 유기물질 제거 공정을 실제 산업체에 적용할 수 있는 효율적인 공정 조건의 제시와 저온 플라즈마 공정의 실용화를 위한 중요한 기초 자료를 제공할 것으로 기대한다.

감사의 글

이 논문은 2002년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2002- 041-D00123).

참고 문헌

- [1] Y. S. Mok, S. W. Ham. "Conversion of NO to NO₂ in air by a pulsed corona discharge process" *Chem. Engng. Sci.* Vol.53, No.9, pp.1667, 1998.
- [2] J. S. Chang, P. A. Lawless, and T. Yamamoto, "Corona Discharge Process" *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Vol.19, pp.1102, 1991
- [3] S. Masuda and H. Nakao. "Control of NO_x by positive and negative pulsed corona discharges" *IEEE Trans Ind Applicat.*, Vol.26, No.2, pp.374, 1990
- [4] S. Masuda and S. Hosokawa, "Destruction of gaseous pollutants by surface-induced plasma chemical process (SPCS)" *IEEE Trans. Ind Applicat.*, Vol.29, No.4, 1993
- [5] Y. S. Mok, S. W. Ham and I. S. Nam. "Mathematical analysis of positive pulsed corona discharge process employed for removal of nitrogenoxides" *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Vol.26, No.5, pp.1556, 1998
- [6] D.-J. Kim, Y.-R. Choi and K.-S. Kim. "Effects of Process Variables on NO_x Conversion by Pulsed Corona Discharge Process" *Plasma Chem. Plasma Process.* Vol.21, No.4, pp.625, 2001.
- [7] B. M. Penetrante, M. C. Hsiao, B. T. Mernte, 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, pp.679, 1995
- [8] K. Urashima, J. S. Chang and Ito, T..

- "Reduction of NO_x from combustion flue gases by superimposed barrier discharge plasma reactors" *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, Vol.33, No.4, pp.879, 1997.
- [9] K. Urashima, J. S. Chang and J. Y. Pak, "Reduction of NO_x from Natural Gas Combustion Flue Gases by Corona Discharge Radical Injection Techniques" *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, Vo.34, No 5, pp.934, 1998.
- [10] R. H. Amirov, J. O. Chae, Y. N. Dessiaterik, E. A. Filimonova and M. B. Zhelezniak, "Removal of NO_x and SO₂ from Air Excited by Streamer Corona . Experimental Results and Modeling" *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.37, pp.3521, 1998.
- [11] J. J. Lowke and R. Morrow, "Theoretical analysis of removal of oxides of sulphur and nitrogen in pulsed operation of electrostatic precipitators" *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Vol.23, No.4, pp.661, 1995.
- [12] K.-S. Kim and D.-J. Kim, "Plug flow modeling of particle formation and growth combined with plasma chemistry in NO_x removal by a pulsed corona discharge process" *Aerosol Sic. & Technol.*, Vol.36, pp.178. 2002.
- [13] D. J Kim, K. S. Kim. "Analysis on Plasma Chemistry and Particle Growth in Corona Discharge Process for NO_x Removal Using Discrete-Sectional Method" *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Vol.31, No.2, pp.227, 2003.