

## 저온 플라즈마 공정에 의한 효율적인 탈황 및 탈질

김성민 · 김동주 · 김교선<sup>†</sup>

강원대학교 화학공학과  
200-701 강원도 춘천시 효자2동 192-1  
(2004년 6월 8일 접수, 2004년 10월 18일 채택)

### Efficient Desulfurization and Denitrification by Low Temperature Plasma Process

Sung-Min Kim, Dong-Joo Kim and Kyo-Seon Kim<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, 192-1, Hyoja-2-dong, Chuncheon, Kangwon-do 200-701, Korea  
(Received 8 June 2004; accepted 18 October 2004)

#### 요 약

본 연구에서는 펄스 코로나 방전 공정에 의해 SO<sub>2</sub>와 SO<sub>2</sub>/NO의 제거효율을 분석하였으며, 여러 공정변수가 제거효율에 끼치는 영향을 체계적으로 조사하였다. 공정변수로서 인가전압, 펄스 주파수, 체류시간, 반응물의 초기 농도(NO, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub>)의 영향을 분석하였다. 인가되는 전압, 펄스 주파수 또는 체류시간이 증가함에 따라 또는 O<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O가 첨가됨에 따라 SO<sub>2</sub>의 제거효율과 SO<sub>2</sub>/NO의 동시 제거효율은 증가하였다. 또한, NH<sub>3</sub>의 초기 농도가 증가할수록 SO<sub>2</sub>/NO의 제거효율은 증가하였다. 이 실험적인 결과들은 NO<sub>x</sub>와 SO<sub>x</sub>를 제거하기 위한 펄스 코로나 방전 공정 장치 설계의 기초 자료로 사용될 수 있다.

**Abstract** – In this study, we have analyzed the removal efficiencies of SO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>/NO by the pulsed corona discharge process and investigated the effects of several process variables on those removal efficiencies systematically. The effects of process variables such as applied voltage, pulse frequency, residence time, and initial concentrations of reactants (NO, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, and O<sub>2</sub>) on the removal efficiency were analyzed. As the applied voltage, the pulse frequency or the residence time increases or as the O<sub>2</sub> or the H<sub>2</sub>O or the NH<sub>3</sub> concentration in the inlet feed gas stream increases, the SO<sub>2</sub> removal efficiencies and the simultaneous removal efficiencies of SO<sub>2</sub>/NO also increase. These experimental results can be used as a basis to design the pulsed corona discharge process to remove NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub>.

**Key words:** Desulfurization, Denitrification, Low Temperature Plasma Process, Removal Efficiency

#### 1. 서 론

최근 선진국을 중심으로 환경규제가 크게 강화되면서 환경산업이 21세기의 최대 고부가가치 산업으로 떠오르고 있다. 특히 환경산업은 다른 산업분야와의 연관성이 커 환경산업에서의 경쟁력이 세계 경제질서에 직접적인 영향을 줄 정도가 되었다. 코로나 방전 공정에 의한 탈황·탈질 기술은 짧은 연구 개발기간에도 불구하고 SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> 같은 대기오염 물질을 동시에 처리할 수 있는 장점 외에 기존 여러 방법의 기술적, 경제적, 환경오염의 문제점을 보완해 줄 수 있는 기술로 평가되고 있다. 대기 중 배출되는 오염원을 줄이기 위해서는 장기적인 차원에서 오염물 제거장치의 개발 및 설치가 요구되는데 최근에는 펄스 코로나 방전 공정을 이용해서 대기 오염물을 제거하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

저온 플라즈마 탈황·탈질 공법은 대기압 조건에서 플라즈마 방전

을 일으켜 배연가스에 포함된 아황산가스 및 질산화물을 제거하는 기술이며 최근 들어 세계 각국에서 규제하는 가스의 종류가 SO<sub>2</sub>를 비롯하여 NO<sub>x</sub>, VOC(volatile organic compound), CO<sub>2</sub> 등으로 확대됨에 따라 하나의 시스템에서 이들 유해가스를 동시에 처리할 수 있는 본 기술의 중요성이 높아지고 있다[1-5]. 이 기술의 주요 특징을 보면, 반응기를 기존의 전기집진기와 동일한 선·평판 구조를 사용할 수 있어 초기 투자비용이 매우 저렴한 장점을 갖고 있을 뿐만 아니라 반응기의 구조도 매우 간단하다. 또한, 안정한 코로나가 반응기의 넓은 영역에 걸쳐 형성되며, 이 밖에도 에너지 소모가 적고 분진제거에도 효과적이다. 특히, 대규모 장치가 가능하므로 주로 연소배가스 처리기술로 개발이 활발히 이루어지고 있다[6-13].

Amirov 등[14]은 스트리머 코로나 반응기 내에서 NO나 SO<sub>2</sub> 제거에 라디칼들의 영향을 이론적/실험적으로 연구하였는데 OH, O<sub>3</sub>, N 등의 라디칼들이 NO나 SO<sub>2</sub> 제거에 영향을 미치는 것으로 보고하였다. Park 등[15]은 코로나 방전 시스템을 이용한 NO<sub>x</sub> 제거에서 SO<sub>2</sub>의 영향을 연구하였으며 SO<sub>2</sub>가 CO<sub>2</sub>와 같이 첨가됨에 따라 NO<sub>x</sub>의

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: kkyoseon@kangwon.ac.kr

제거효율이 증가함을 관찰하였다. Kim과 Hong[16]은 유전체 장벽 코로나 방전을 통한 NO<sub>x</sub>와 SO<sub>x</sub> 분해를 실험하였으며, 유전체 장벽, 반응함 구조, 배연 처리 조건 변화를 통해 NO<sub>x</sub>와 SO<sub>x</sub>가 분해되고 제거효율이 증가함을 보고하였다. Dinelli와 Civitano[17]는 펄스 코로나에서 연소 후 배가스로부터 NO<sub>x</sub>와 SO<sub>x</sub>의 동시 제거를 연구하였으며 NO<sub>x</sub>와 SO<sub>x</sub>의 초기농도, NH<sub>3</sub>의 농도, 반응기내 가스의 온도, Hydrated lime 등이 NO<sub>x</sub>와 SO<sub>x</sub>의 제거효율에 영향을 주는 것으로 보고하였다. Kim 등[18, 19]은 펄스 코로나 방전 공정을 이용한 NO<sub>x</sub> 제거에서 플라즈마 화학 및 입자의 성장을 모델식을 사용하여 연구하였고 동력학적인 입자의 특성을 분석하였다.

지금까지 펄스 코로나 방전을 이용한 SO<sub>x</sub> 및 NO<sub>x</sub> 제거 연구는 많이 수행되었으나 동시 제거를 고려한 것은 물론 공정변수의 변화가 제거효율에 미치는 영향을 체계적으로 분석한 연구는 아직 충분치 않은 상태이다. 본 연구에서는 펄스 코로나 방전 반응기를 이용한 탈황·탈질시 공정변수 변화에 따른 탈황·탈질 특성과 동시 제거를 체계적인 실험을 통해 분석하였다.

## 2. 실험

본 연구에서 펄스 코로나 방전 반응기를 이용한 탈황·탈질 연구를 위해서 사용한 실험장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 실험장치는 반응물의 주입 및 제어부, 반응기, 전력공급 및 제어부 그리고 배가스 측정부로 이루어져 있다. NO, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> 등의 기체는 각각 MFC를 이용하여 정량 공급하였다. NO 및 SO<sub>2</sub> 제거 실험시 H<sub>2</sub>O의 영향을 고려하기 위해 일정량의 H<sub>2</sub>O를 bubbler를 사용하여 O<sub>2</sub> 기체에 포화시켜 반응기 내로 공급하였다. O<sub>2</sub> 기체에 포화된 H<sub>2</sub>O가 반응기 내로 공급되기 전에 응축하는 것을 방지하기 위해 열선을 사용하여 기체의 온도를 일정하게 유지시켰다. 반응기로 공급되는 NH<sub>3</sub>가 반응기 내로 공급되기 전에 다른 기체들과 반응하는 것을 방지하기 위해서 NH<sub>3</sub> 공급선을 다른 기체의 공급선과 분리하였다.

NO 및 SO<sub>2</sub> 제거를 위해 본 연구에서 사용한 펄스 코로나 방전 반응기는 cylinder-wire형으로서 실린더 내경은 5 cm이고 길이는 38 cm이며 반응기의 재질은 Pyrex이다. 코로나 발생 전극은 반응기 중간에 설치된 스테인리스 선(직경 0.5 mm)이며, 집지전극은 반응기 내벽에 스테인리스 망으로 설치하였다. 집지전극은 원통형으로 길이는 30 cm이다[20].

반응기내에 코로나를 발생시키기 위해 고전압 발생기(한국 Switching사)를 사용하였다. 실험에서 코로나 발생 전극에 공급되는 전압의 크기와 주파수는 오실로스코프(Tektronix TDS 220)를 사용하여 측정하였다. 코로나 방전 후 NO<sub>x</sub> 및 SO<sub>x</sub>의 농도를 측정하기

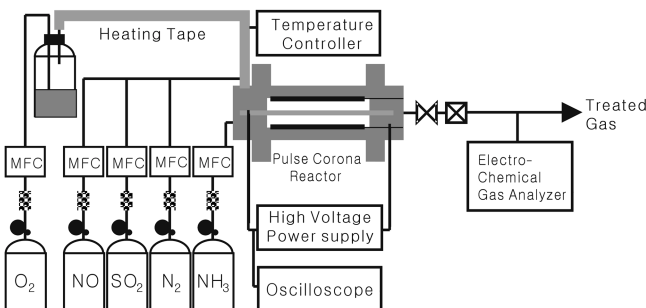


Fig. 1. Schematic of experimental set up.

위해 반응기 배출구에 Electro-Chemical Gas Analyzer(Digitron, GreenLine MK II)을 설치하여 측정하였다. 코로나 방전 반응기내에서 생성된 입자상 물질은 배출구에 연결된 분석기 입구에 고효율의 필터를 설치하여 제거하였다.

실험은 상온 상압에서 행하여 졌으며, NO 및 SO<sub>2</sub> 제거시 공정변수의 영향을 알아보기 위해서 표준조건으로 인가전압은 50 kV, 펄스 주파수는 200 Hz, 체류시간은 7.2 sec, SO<sub>2</sub> 초기 농도는 800 ppm, NO 초기 농도는 100 ppm을 사용하였다. 코로나 방전의 형태는 반응기로 인가되는 전압, 반응기 형태(실린더와 와이어의 직경), 체류시간 및 공급기체 조건(기체 온도, 수분의 농도) 등에 의존한다[21]. 본 연구에서는 스트리머 코로나 방전을 이용한 NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> 제거 실험을 위해 인가전압을 20-50 kV로 변화시켰다. 반응기체의 SO<sub>2</sub> 농도는 800-1,500 ppm으로, NO 농도는 100-300 ppm으로, NH<sub>3</sub> 농도는 100-3,200 ppm으로 변화시켰으며 체류시간은 2.94-7.2 sec로, 펄스 주파수는 50-200 Hz로 변화시켰다. 모든 실험 결과들은 3회 이상의 실험 수행 후 측정된 값의 평균치를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 공정변수 변화에 따른 SO<sub>2</sub> 제거

#### 3-1-1. 인가전압의 영향

Fig. 2에서 반응기로 인가되는 전압이 SO<sub>2</sub> 제거에 미치는 영향을 초기 SO<sub>2</sub> 농도를 변화시키면서 측정하였다. 반응기로 인가되는 펄스 주파수와 체류 시간은 표준 조건으로 하고, 반응기로 인가되는 전압을 20-50 kV로 변화시켰으며, 반응기로 공급되는 초기 SO<sub>2</sub> 농도가 800, 1,200, 1,500 ppm일 때 각각에서의 SO<sub>2</sub> 제거 효율을 측

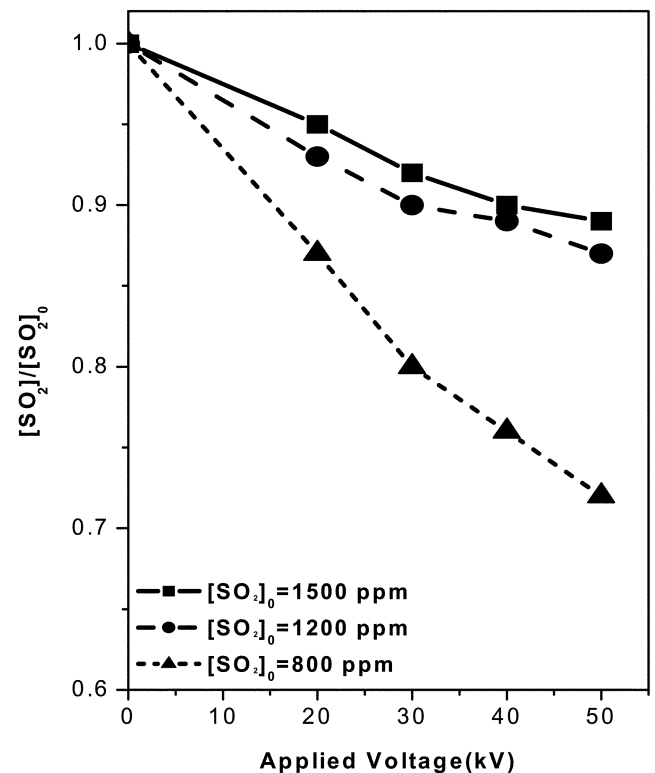


Fig. 2. SO<sub>2</sub> removal efficiencies for various initial SO<sub>2</sub> concentrations as a function of applied voltage (pulse frequency=200 Hz, residence time=7.2 s).

정하였다. 반응기로 인가되는 전압이 증가할수록 전자들이 가지는 평균에너지가 증가하여 SO<sub>2</sub> 제거 반응에 중요한 활성 라디칼들(O, O<sub>3</sub>, OH, OH<sub>2</sub>)의 생성속도는 증가하므로 라디칼들과의 빠른 화학반응에 의한 SO<sub>2</sub>의 제거효율은 증가하고 있다. 인가전압이 50 kV이고 초기 SO<sub>2</sub> 농도가 1,500 ppm 일 때는 SO<sub>2</sub> 제거효율이 10%이었던 것이 800 ppm일 때는 SO<sub>2</sub> 제거효율이 29%로 증가하였다. 이는 초기 SO<sub>2</sub> 농도가 높을수록 반응기 내에서 SO<sub>2</sub> 제거에 요구되는 에너지가 상대적으로 많이 필요하게 되어 SO<sub>2</sub>의 제거효율이 감소하는 것으로 분석된다.

3-1-2. 체류시간의 영향

Fig. 3은 반응기로 유입되는 기체의 체류 시간(기체 유량) 변화가 SO<sub>2</sub> 제거에 미치는 영향을 나타낸다. 반응기로 인가되는 전압과 펄스 주파수는 표준 조건으로 하고, 체류시간은 2.94, 5.43, 7.2 sec로 변화시켰을 때 초기 SO<sub>2</sub> 농도 변화에 따라 SO<sub>2</sub> 제거 효율을 각각 측정하였다. 체류 시간이 증가함에 따라 반응기 내에 형성된 방전 영역에 SO<sub>2</sub>가 머무는 시간이 길어지고 더 오랜 시간 동안 화학반응에 의해 SO<sub>2</sub>가 전환되므로 SO<sub>2</sub>의 제거효율이 증가하고 있다. Fig. 2에서처럼 초기 SO<sub>2</sub> 농도가 증가할수록 SO<sub>2</sub> 제거를 위한 분자당 평균에너지의 양은 감소하므로 SO<sub>2</sub>의 제거효율이 감소하고 있다.

3-1-3. 펄스 주파수의 영향

Fig. 4에는 반응기로 인가되는 전압의 펄스 주파수 변화가 SO<sub>2</sub> 제거에 미치는 영향을 나타냈다. 반응기로 인가되는 전압과 SO<sub>2</sub> 초기 농도는 표준 조건으로 하고, 펄스 주파수를 변화시켰을 때 체류시간 변화에 따른 SO<sub>2</sub> 제거 특성을 알아보았다. 인가전압의 펄스 주파수가 증가함에 따라 단위시간당 전자에 가해지는 평균에

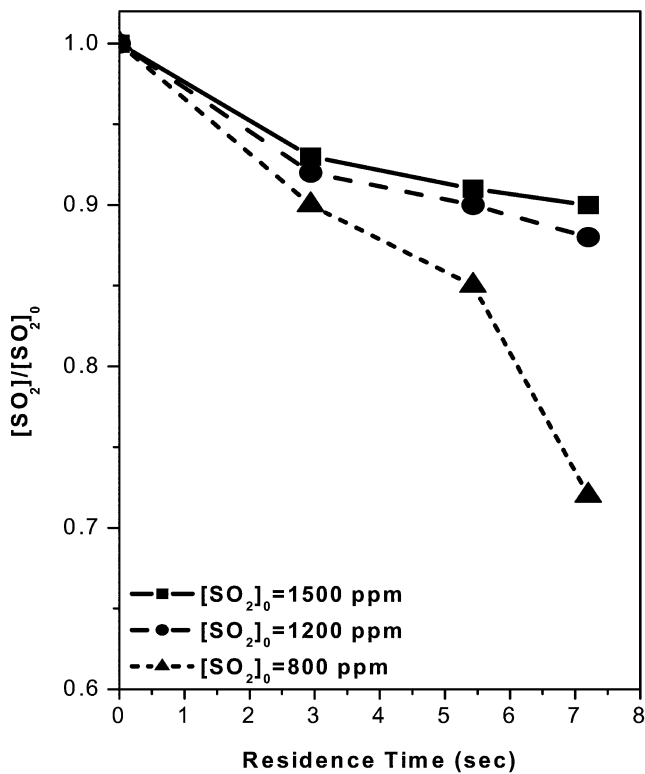


Fig. 3. SO<sub>2</sub> removal efficiencies for various initial SO<sub>2</sub> concentrations as a function of residence time (pulse frequency=200 Hz, applied voltage=50 kV).

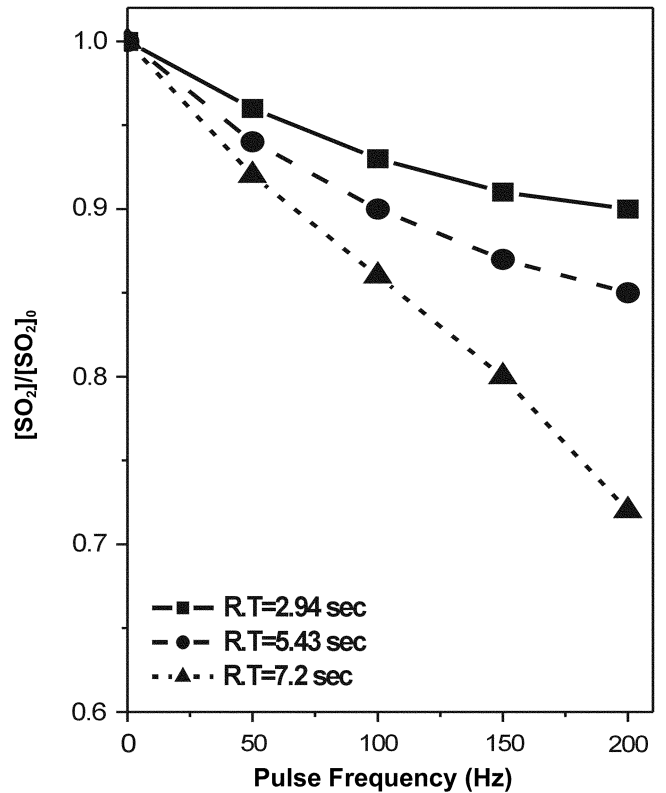
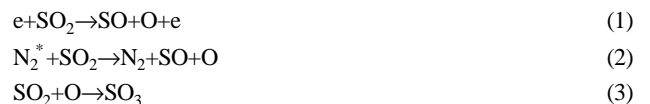


Fig. 4. SO<sub>2</sub> removal efficiencies for various residence times as a function of pulse frequency ([SO<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=800 ppm, applied voltage=50 kV).

너지는 증가하여 더 많은 양의 활성 라디칼들이 생성되고 활성 라디칼들과의 빠른 화학반응에 의해 더 많은 양의 SO<sub>2</sub>가 제거되므로 SO<sub>2</sub> 제거효율이 증가하고 있다. 체류 시간이 증가함에 더 긴 시간 동안의 화학반응에 의해 제거되는 SO<sub>2</sub>의 양은 증가한 것을 보이고 있다.

3-1-4. 가스 조성의 영향

Fig. 5는 기체 조성 변화가 SO<sub>2</sub> 제거에 미치는 영향을 나타낸다. 반응기로 인가되는 전압, 펄스 주파수, 초기 SO<sub>2</sub> 농도는 표준 조건으로 하고, H<sub>2</sub>O와 O<sub>2</sub> 첨가에 따른 SO<sub>2</sub> 제거효율을 조사하였다. 기체의 체류 시간이 7.2 sec 일 때, SO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub> 기체만을 공급하여 코로나 방전하였을 때는 SO<sub>2</sub> 제거효율이 10%이지만 SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>에서는 SO<sub>2</sub> 제거효율이 14%로, 그리고 SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O에서는 SO<sub>2</sub> 제거효율이 29%로 증가하였다. 이는 수분과 산소가 첨가됨에 따라 NO 및 SO<sub>2</sub> 소모 반응에 관여하는 산화성 라디칼(O, O<sub>3</sub>, OH, OH<sub>2</sub>)들의 생성량이 증가하여 화학반응에 의한 SO<sub>2</sub> 소모 속도가 증가하므로 SO<sub>2</sub> 제거효율이 증가하였기 때문이다. 반응기체로 SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>만을 사용했을 경우, SO<sub>2</sub>는 고에너지의 전자들과 직접적 충돌하거나 (식 1) 다른 분자들(N<sub>2</sub><sup>\*</sup>, O)과의 반응(식 2,3)에 의해 SO나 SO<sub>3</sub>로 전환되므로 SO<sub>2</sub> 제거 효율이 10% 증가한 것을 보이고 있다[16, 22].



3-2. 공정변수변화에 따른 NO와 SO<sub>2</sub>의 동시 제거

3-2-1. 초기 농도의 영향

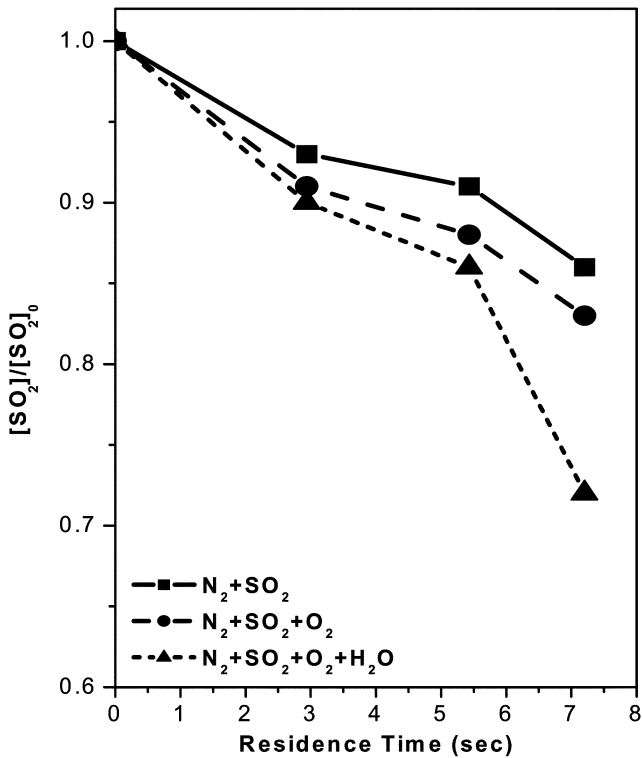


Fig. 5. SO<sub>2</sub> removal efficiencies for various gas compositions as a function of residence time ([SO<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=800 ppm, applied voltage=50 kV).

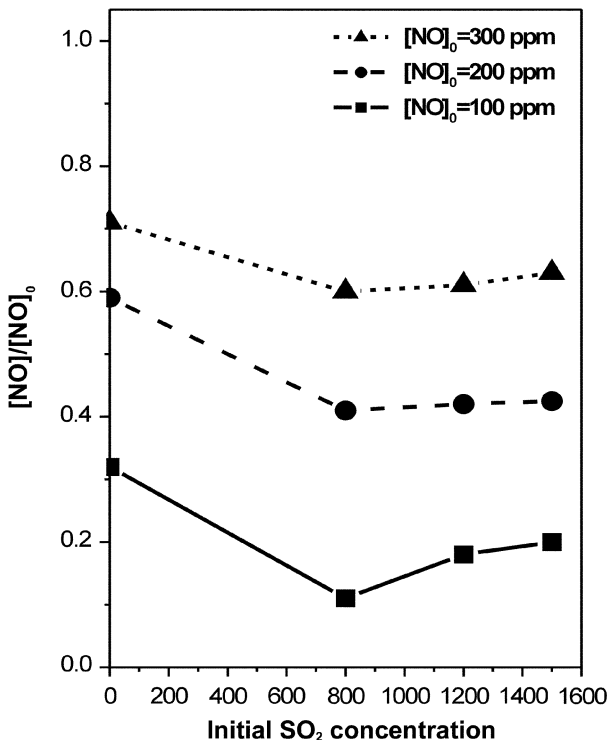
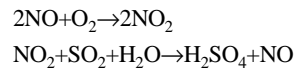


Fig. 6. NO removal efficiencies for various initial NO concentrations as a function of initial SO<sub>2</sub> concentration (applied voltage=50 kV, residence time=7.2 s).

Fig. 6은 NO와 SO<sub>2</sub>를 동시에 공급하였을 때 SO<sub>2</sub> 초기 농도 변화와 NO 초기 농도 변화가 NO 제거에 미치는 영향을 보여주고 있다. 반응기로 인가되는 전압, 펄스 주파수, 기체의 체류시간은 표준 화학공학 제43권 제1호 2005년 2월

조건으로 하고, NO의 초기농도를 100, 200, 300 ppm으로, SO<sub>2</sub>의 초기농도를 0, 800, 1,200, 1,500 ppm으로 각각 변화시켰다. 본 연구에서 사용한 공정 변수에서 측정된 NO<sub>2</sub> 농도는 초기 NO 농도에 1% 정도로 나타났다. 이는 NO로부터 NO<sub>2</sub>가 생성되자마자 OH나 OH<sub>2</sub> 라디칼들과의 빠른 반응에 의해 대부분의 NO<sub>2</sub>이 HNO<sub>3</sub>로 산화된 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 NO 농도변화만을 공정 변수변화에 따라 나타냈다. 초기 NO 농도가 100 ppm인 경우, NO의 단독 제거시에는 제거효율이 68%로 측정되었으나 SO<sub>2</sub>를 800 ppm 이상 첨가했을 때에는 제거효율이 89%로 약 21% 증가였다. SO<sub>2</sub> 첨가에 따른 NO 제거 효율 증가에 대한 정확한 메커니즘은 아직 규명된 바가 없다. 한 가능성으로 본 연구에서처럼 H<sub>2</sub>O와 과량의 O<sub>2</sub>(≥ 10%)를 SO<sub>2</sub>, NO와 함께 코로나 방전 반응기에 공급한 경우, 다음과 같은 반응에 의해 NO 제거효율이 증가할 수 있으나 보다 근본적인 제거 메커니즘 규명이 요구된다[7].



SO<sub>2</sub>의 초기농도가 1,200, 1,500 ppm일 때 NO의 제거효율은 NO 단독 제거시보다는 증가하지만 초기 SO<sub>2</sub> 농도 증가에 따른 NO 제거효율은 조금씩 감소하는 것을 보이고 있다. 이는 초기 SO<sub>2</sub> 농도가 증가할수록 NO 제거뿐만 아니라 SO<sub>2</sub> 제거를 위한 화학반응에도 더 많은 라디칼이 사용됐기 때문이며 결과적으로 NO 제거를 위한 전력 에너지의 양이 감소한 것이다. 초기 NO 농도가 증가함에 따라 NO 제거를 위한 분자당 평균에너지의 양은 감소하여 NO 제거효율이 감소하고 있다.

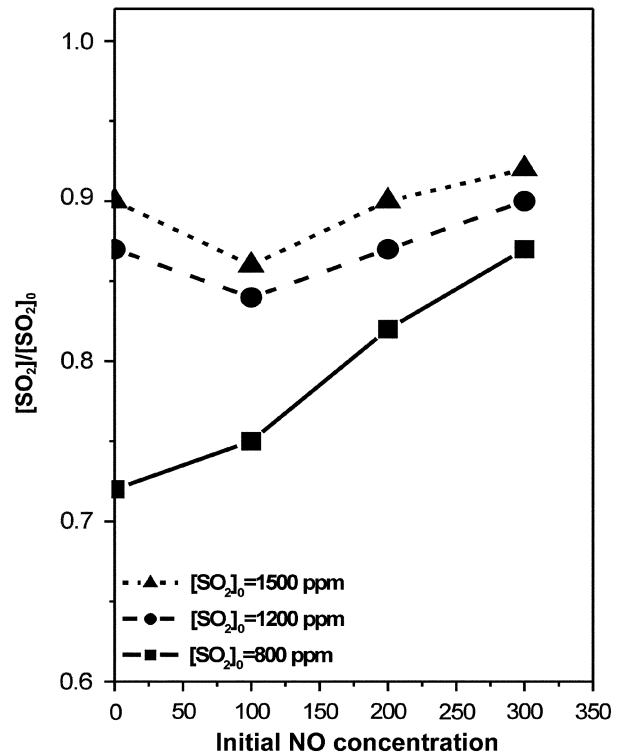


Fig. 7. SO<sub>2</sub> removal efficiencies for various initial NO concentrations as a function of initial SO<sub>2</sub> concentration (applied voltage=50 kV, residence time=7.2 s).

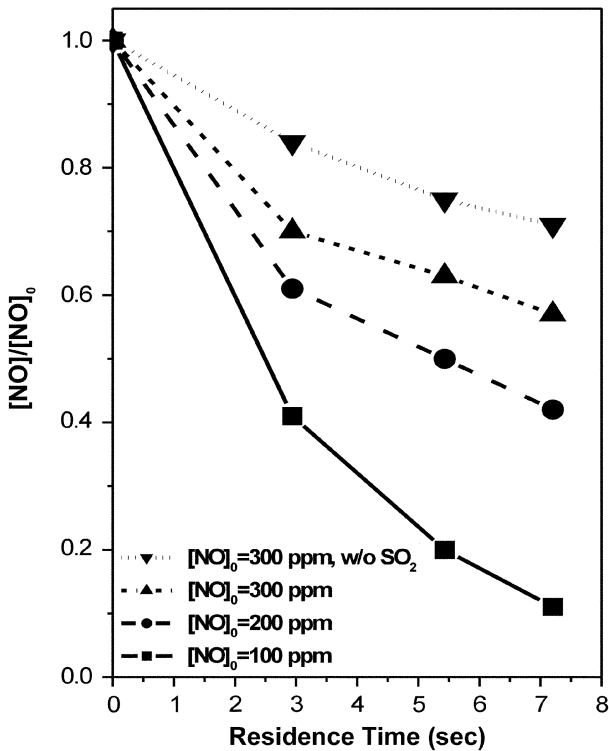


Fig. 8. NO removal efficiencies for various initial NO concentrations as a function of applied voltage ( $[SO_2]_0=800$  ppm, pulse frequency =200 Hz, residence time=7.2 s).

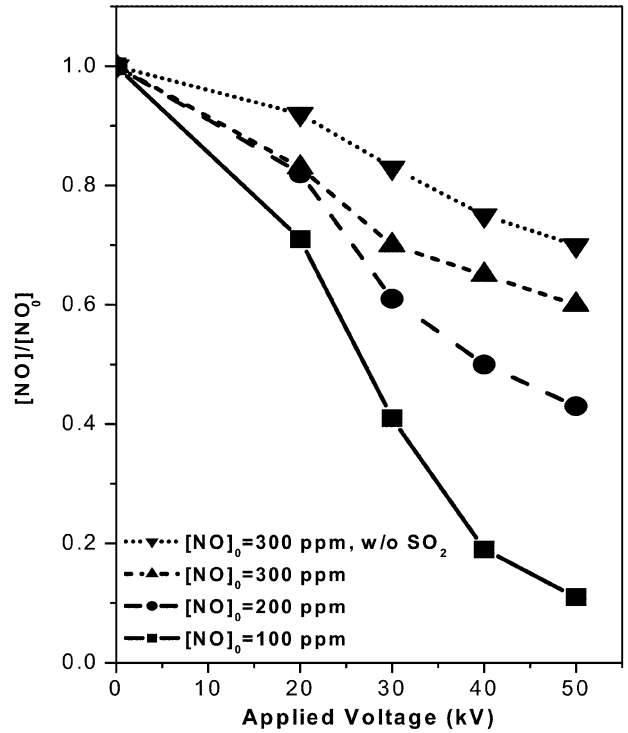


Fig. 9. NO removal efficiencies for various initial NO concentrations as a function of applied voltage ( $[SO_2]_0=800$  ppm, pulse frequency =200 Hz, residence time=7.2 s).

Fig. 7은 Fig. 6과 같은 공정조건에서 NO와 SO<sub>2</sub>를 동시에 공급 하였을 때 NO와 SO<sub>2</sub>의 초기 농도 변화가 SO<sub>2</sub> 제거에 미치는 영향을 나타낸다. 초기 SO<sub>2</sub> 농도가 1,200, 1,500 ppm 일 때는 초기 NO 농도가 0-300 ppm까지 변해도 SO<sub>2</sub> 제거효율에 큰 영향을 끼치지 않지만 초기 SO<sub>2</sub> 농도가 800 ppm으로 비교적 저농도일 때는 SO<sub>2</sub> 제거효율이 비교적 낮게 나타나고 있다. 초기 NO 양이 100 ppm부터 증가함에 따라 Fig. 6에서와 같은 이유로 SO<sub>2</sub> 제거를 위한 단위 분자당 에너지의 양은 감소하므로 SO<sub>2</sub> 제거효율이 감소하고 있다. 초기 SO<sub>2</sub> 농도가 증가함에 따라 SO<sub>2</sub> 제거를 위해 더 많은 양의 전력에너지가 요구됨을 보이고 있다.

3-2-2. 체류시간의 영향

Fig. 8에는 반응기로 유입되는 기체의 체류시간이 NO와 SO<sub>2</sub>의 동시 제거에 미치는 영향을 나타냈다. 반응기로 인가되는 전압, 펄스주파수, SO<sub>2</sub> 초기 농도는 표준 조건으로 하고, NO의 초기농도를 100, 200, 300 ppm으로, 반응기로 유입되는 기체의 체류시간을 2.94-7.2 sec로 변화시켰다. Fig. 6과 7에서처럼 NO만을 단독 제거했을 때보다 NO와 SO<sub>2</sub>를 동시 제거했을 때 NO 제거효율이 증가하고 있다. 기체의 체류시간이 증가할수록 반응기 내에서 더 긴 시간 동안의 NO 소모반응에 의해 NO 제거효율이 증가하고 있다. 초기 NO 농도가 감소함에 따라 NO 제거를 위한 분자당 평균에너지의 양은 증가하며 NO 제거효율이 증가한 것을 보이고 있다.

3-2-3. 인가전압의 영향

Fig. 9는 반응기로 인가되는 전압이 NO와 SO<sub>2</sub>의 동시 제거에 미치는 영향을 나타낸다. 반응기로 인가되는 펄스 주파수, 기체의 체류 시간, SO<sub>2</sub> 초기 농도는 표준 조건으로 하고, 반응기로 인가되는 전압은 20-50 kV로, 초기 NO 농도는 100, 200, 300 ppm으로

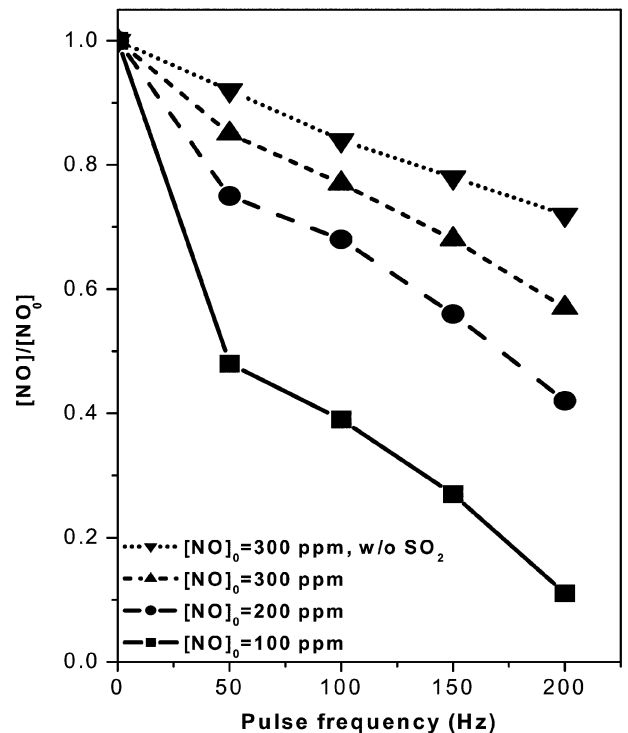


Fig. 10. NO removal efficiencies for various initial NO concentrations as a function of pulse frequency ( $[SO_2]_0=800$  ppm, applied Voltage=50 kV, residence time=7.2 s).

로 변화시켰다. Fig. 8에서처럼 NO만을 단독 제거했을 때보다 NO와 SO<sub>2</sub>를 동시 제거했을 때 NO 제거효율이 더 높게 나타나고 있다. 반응기로 인가되는 전압이 증가함에 따라 반응기 내 공

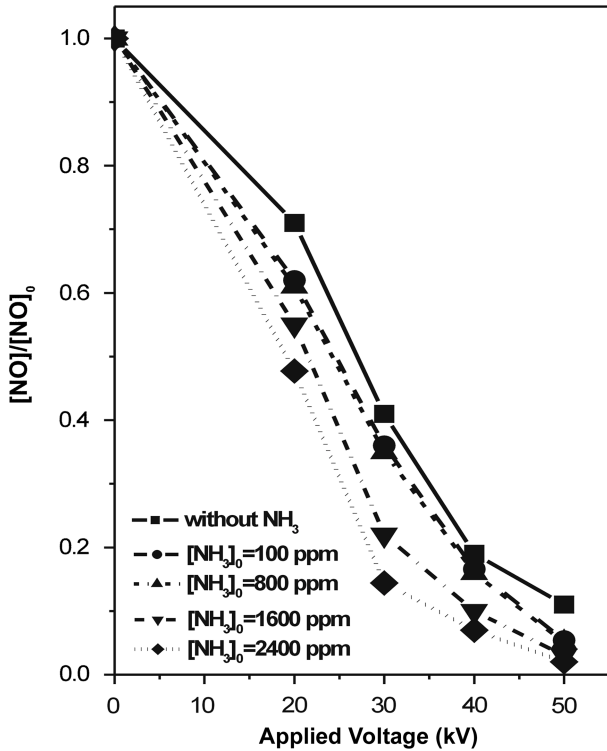


Fig. 11. NO removal efficiencies for various initial NH<sub>3</sub> concentrations as a function of applied voltage (pulse frequency=200 Hz, residence time=7.2 s, [SO<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=800 ppm, [NO]<sub>0</sub>=100 ppm).

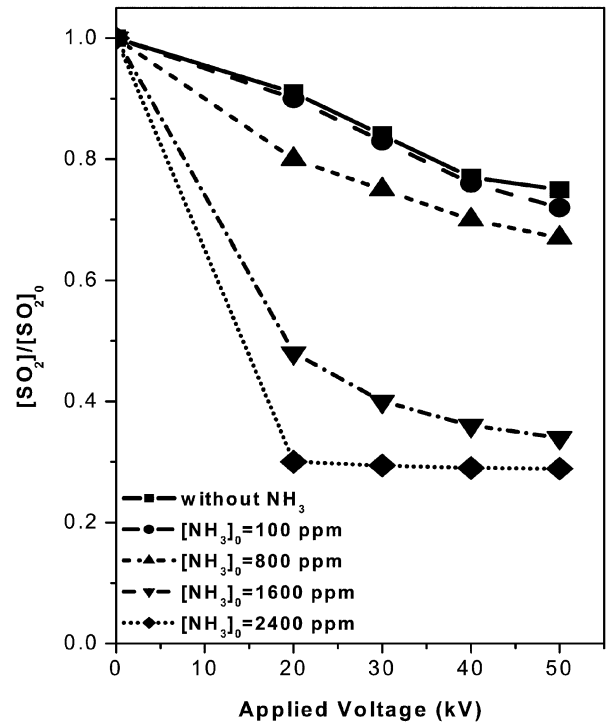


Fig. 12. SO<sub>2</sub> removal efficiencies for various initial NH<sub>3</sub> concentrations as a function of applied voltage (pulse frequency=200 Hz, residence time=7.2 s, [SO<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=800 ppm, [NO]<sub>0</sub>=100 ppm).

급되는 에너지가 증가하여 활성 라디칼들의 생성 속도는 증가하고 NO 제거를 위한 화학반응은 빨라지므로 NO 제거효율이 증가하고 있다.

3-2-4. 펄스 주파수의 영향

Fig. 10에서는 반응기로 인가되는 펄스 주파수 변화가 NO 및 SO<sub>2</sub> 동시 제거에 미치는 영향을 보여준다. 반응기로 인가되는 전압, 기체의 체류 시간, SO<sub>2</sub> 초기 농도는 표준 조건으로 하고, 반응기로 인가되는 펄스 주파수는 50-200 Hz로, 초기 NO의 농도는 100, 200, 300 ppm으로 변화시켰다. 펄스 주파수가 증가함에 따라 단위시간당 공급전력이 증가하여 전자들이 가지는 평균에너지가 증가하므로 NO 제거효율이 증가하고 있다.

3-2-5. 암모니아의 영향

Fig. 11과 12는 암모니아 첨가에 따른 NO와 SO<sub>2</sub>의 제거특성을 각각 나타낸다. 반응기로 인가되는 펄스 주파수, 기체의 체류 시간, SO<sub>2</sub> 초기 농도, NO 초기농도는 표준 조건으로 하고, 반응기로 인가되는 전압을 20-50 kV로, 반응기로 공급되는 초기 NH<sub>3</sub>의 농도는 0-2,400 ppm으로 변화시켰다. 인가전압이 50 kV 일 때, Fig. 11에서 반응기로 NH<sub>3</sub>가 공급되지 않을 때는 NO의 제거효율은 89%이었던 것이 NH<sub>3</sub>가 2,400 ppm으로 공급하였을 때는 NO의 제거효율이 99.8%로 증가하였고 Fig. 12에서 NH<sub>3</sub>를 공급하지 않을 때는 SO<sub>2</sub>의 제거효율은 25%이었는데 NH<sub>3</sub>를 2,400 ppm으로 공급함에 따라 SO<sub>2</sub>의 제거효율은 71%로 증가하였다. NH<sub>3</sub>를 첨가함에 따라 NH<sub>3</sub>가 SO<sub>2</sub>와 빠르게 반응하여 다량의 암모늄염((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 등)을 생성하고 이렇게 생성된 황산암모늄의 표면에 NO가 NH<sub>3</sub>와 함께 흡착 반응을 일으키기 때문에 NO 및 SO<sub>2</sub>의 제거효율이 크게 증가하는 것으로 분석된다.

4. 결 론

본 연구에서는 펄스 코로나 방전 반응기를 이용하여 공정변수 변화가 SO<sub>2</sub>의 제거와 NO 및 SO<sub>2</sub> 동시제거에 미치는 영향을 실험적으로 분석하였으며, 공정 변수의 영향을 분석하기 위해 초기 NO 및 SO<sub>2</sub> 농도, 인가전압, 기체의 체류시간, 펄스 주파수, 기체의 조성, 암모니아의 농도 등을 변화시켰다.

- (1) 반응기에 인가되는 전압과 펄스 주파수가 증가할수록, 반응기로 유입되는 기체의 체류시간이 증가할수록 SO<sub>2</sub> 제거효율은 증가하였으며, 초기 SO<sub>2</sub>의 농도가 감소할수록 반응기로 공급된 SO<sub>2</sub>의 제거효율은 증가하였다.
- (2) SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> 혼합가스에 수분과 산소가 첨가됨에 따라 SO<sub>2</sub>의 제거효율은 증가하였다.
- (3) NO 및 SO<sub>2</sub> 동시 제거시 SO<sub>2</sub>의 첨가는 NO의 제거에 큰 영향을 주었지만 NO의 첨가는 SO<sub>2</sub>의 제거에 큰 영향을 주지 않았다.
- (4) NO 및 SO<sub>2</sub> 동시 제거시 기체의 체류시간과 인가전압, 펄스 주파수가 증가 할수록 NO 및 SO<sub>2</sub>의 제거효율은 증가하였다.
- (5) NO 및 SO<sub>2</sub> 동시 제거시 첨가되는 NH<sub>3</sub>의 농도가 증가할수록 NO 및 SO<sub>2</sub>의 제거효율은 크게 증가하였는데, 특히 NH<sub>3</sub>의 농도가 2,400 ppm일 때 NO는 거의 다 제거되었으며 SO<sub>2</sub>도 가장 높은 제거효율을 본 실험 범위에서 얻었다.

본 연구에서 실험적으로 얻어진 결과는 공정 조건 변화에 따른 체계적인 효율 분석과 실제 NO<sub>x</sub> 및 SO<sub>x</sub> 제거 공정에 대형화하여 적용함에 있어 효율적인 운전 조건 및 전력 감소를 위한 장치 개발에 중요한 정보를 제공할 수 있을 것으로 기대된다.

## 감 사

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

## 참고문헌

- Clements, J. S., Mizuno, A., Wright, C. F. and Davis, R. H., "Combined Removal of SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, and Fly Ash Simulated Flue Gas using Pulsed Streamer Corona," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **25**(1), 63-69(1989).
- Chang, J. S., Lawless, P. A. and Yamanoto, T., "Corona Discharge Process," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **19**(6), 1152-1166(1991).
- Marnix, A. T., van Hardeveld, R. and van Veldhuizen, E. M., "Reactions of NO in a Positive Streamer Corona Plasma," *Plasma Chem. Plasma Process.*, **17**(4), 371-391(1997).
- Masuda, S. and Hosokawa, S., "Control of NO<sub>x</sub> by Positive and Negative Pulsed Corona Discharge," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **29**(4), 781-785(1993).
- Nunez, C. M., Ramsey, G. H., Ponder, W. H., Abbott, James, H., and Hamel, L., "An Innovative Control Technology for VOCs and Air Toxics," *AIR & WASTE*, **43**(2), 242-247(1993).
- Tas, M. A., van Hardeveld, R. and van Veldhuisen, E. M., "Reactions of NO in a Positive Steamer Corona Plasma," *Plasma Chem. Plasma Process.*, **17**(4), 371-391(1997).
- van Veldhuisen, E. M., Zhou, L. M. and Rutgers, W. R., "Combined Effects of Pulsed Discharge Removal of NO, SO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> from Flue Gas," *Plasma Chem. Plasma Process.*, **18**(1), 91-111(1998).
- Yan, W., Wang, N., Zhu, Y. and Zhang, Y., "SO<sub>2</sub> Removal from Industrial Flue Gases using Pulsed Corona Discharge," *J. Electrostatics*, **44**(1), 11-16(1998).
- Oda, T., Yamashita, R., Takahashi, T. and Masuda, S., "Atmospheric Pressure Discharge Plasma Decomposition for Gaseous Air Contaminants-Trichlorotrifluoroethane and Trichloroethylene," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **32**(2), 227-232(1996).
- Urashima, K., Chang, J. S. and Ito, T., "Reduction of NO<sub>x</sub> from Combustion Flue Gases by Superimposed Barrier Discharge Plasma Reactors," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **33**(4), 879-886(1997).
- Mok, Y. S. and Nam, I. S., "Modeling of Pulsed Corona Discharge Process for the Removal of Nitric Oxide and Sulfur Dioxide," *Chem. Eng. J.*, **85**(1), 87-97(2002).
- Bromberg, L., Cohn, D. R., and Rabinovich, A., "Plasmatron Fuel Converter-Catalyst Systems for After Treatment of Diesel Vehicle Emissions," *International J. Vehicle Design*, **25**(4), 275-282(2001).
- Nishikawa, K. and Nojima, H., "Air Purification Effect of Positively and Negatively Charged Ions Generated by Discharge Plasma at Atmospheric Pressure," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**(8), 835-837(2001).
- Amirov, R. H., Chae, J. O., Dessiaterik, Y. N., Filimonova, E. A. and Zhelezniak, M. B., "Removal of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> from Air Excited Streamer Corona: Experimental Results and Modeling," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**(6), 3521-3529(1998).
- Park, J. Y., Kim, I. K., Koh, H. S., Kim, J. D., Lee, D. C. and Chang, J. S., "SO<sub>2</sub> Effect on NO<sub>x</sub> Removal by Corona Discharge System," *Trans. KIEE.*, **47**(11), 1979-1982(1998).
- Kim, Y. H. and Hong, S. H., "NO<sub>x</sub>/SO<sub>x</sub> Decomposition of Flue Gases by AC Dielectric Barrier Corona Discharges," *Ungyong Mulli*, **11**(4), 393-400(1998).
- Dinelli, G. L. and Civitano, M., "Industrial Experiments on Pulsed Corona Simultaneous Removal of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> from Flue Gas," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **26**(4), 535-541(1990).
- Kim, D. J., Choi, Y. R. and Kim, K. S., "Effects of Process Variables on NO<sub>x</sub> Conversion by Pulsed Corona Discharge Process," *Plasma Chem. Plasma Process.*, **21**(4), 625-650(2001).
- Kim, D. J. and Kim, K. S., "Analysis on Plasma Chemistry and Particle Growth in Corona Discharge Process for NO<sub>x</sub> Removal Using Discrete-Sectional Method," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **31**(2), 227-235(2003).
- Park, J. H., Kim, D. J. and Kim, K. S., "Analysis on NO<sub>x</sub> Conversion and Particle Characteristics in NO<sub>x</sub> Removal by Corona Discharge Process," *HWAHAK KONGHAK*, **40**(3), 351-356(2002).
- Chang, J.-S., Pontiga, F., Atten, P. and Castellanos, A., "Hysteresis Effect of Corona Discharge in a Narrow Coaxial Wire-Pipe Discharge Tube with Gas Flow," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **32**(6), 1250-1256(1996).
- Chang, M. B., Balbach, J. H., Rood, M. J. and Kushner, M. J., "Removal of SO<sub>2</sub> from Gas Streams Using a Dielectric Barrier Discharge and Combined Plasma Photolysis," *J. Appl. Phys.*, **69**(8), 4409-4417(1991).