

나노펄스 코로나 방전의 온도 변화에 따른 이산화황 및 일산화질소 제거에 관한 실험적 연구

The Experimental Study on Removal of Sulfur Dioxide and Nitrogen Oxide Using a Nano-Pulse Corona Discharger at Different Temperatures

한 방 우 · 김 학 준 · 김 용 진*

한국기계연구원 그린환경기계연구본부

(2011년 7월 25일 접수, 2011년 8월 2일 수정, 2011년 8월 2일 채택)

Bangwoo Han, Hak-Joon Kim and Yong-Jin Kim*

Environmental Systems Research Division, Korea Institute of Machinery and Materials (KIMM)

(Received 25 July 2011, revised 2 August 2011, accepted 2 August 2011)

Abstract

A study on the removal of sulfur dioxide and nitrogen oxide was carried out using a non-thermal nano-pulse corona discharger at different gas temperatures. Pulse voltage with a high voltage of 50 kV, a pulse rising time of about 100 ns, a full width at half maximum of about 500 ns and a frequency of 1 kHz was applied to a wire-cylinder corona reactor. Ammonia and propylene gases were added into the corona reactor as additives with a static mixer. Ammonia addition had less effect on SO₂ reduction at the higher temperature because of the retardation of ammonium sulfate formation. However, propylene addition enhanced NO reduction at higher temperature due to increased gas mixture. SO₂ was further removed at the mixed SO₂ and NO gas due to increased NO₂ by the conversion of NO. The addition of ammonia and propylene gases was more highly dominant for the removal of sulfur dioxide compared to the sole pulse corona without the additives. However, the specific energy density per unit concentration of pulse corona as well as propylene additive was an important factor to remove NO gas. Therefore, the specific energy density per unit concentration of 0.04 Wh/(m³ · ppm) was necessary for the NO removal of more than 80% with the concentration ratio of 2.0 for propylene and NO. Hydrogen peroxide was another alternative additive to remove both SO₂ and NO in the nano-pulse corona discharger.

Key words : Non-thermal, Plasma, Ammonia, Propylene, Hydrogen peroxide

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)42-868-7475, E-mail : yjkim@kimm.re.kr

1. 서 론

질소산화물과 황산화물이 산성비의 주요 원인으로 알려지면서, 수도권 대도시를 주변으로 질소산화물과 황산화물에 대한 규제가 지속적으로 강화되고 있다. 선택적 촉매변환(SCR)과 배연탈황장치(FGD)가 질소산화물과 황산화물을 처리하기 위해 일반적으로 사용되고 있다. 그러나 SCR은 적정 온도보다 낮거나 높으면 오히려 NO와 N₂O와 같은 질소산화물을 생성시킬 수도 있으므로 고효율 처리를 위해 고온의 일정 온도를 유지해야 할 필요가 있다. FGD는 많은 양의 폐수를 발생시키고 장시간 운전에 의해 초기 성능이 떨어지는 경향이 있으며, 초기 설치 투자비가 매우 높다. 따라서 질소산화물과 황산화물을 처리하기 위한 경제적인 제어 기술이 매우 요구되고 있다. 펄스 코로나 하전장치가 이러한 질소산화물과 황산화물을 처리하는 새로운 방안으로 고려되고 있다(Dinelli *et al.*, 1990). 고전압의 펄스 전압에 의해 발생하는 스트리머 코로나는 고속으로 접지 전극을 따라 가속되고, 이때 발생된 자유 전자는 주변 전기장에서부터 얻은 에너지를 갖고 주변의 질소, 산소 및 물 분자와 충돌하여 화학적으로 활성화된 O, OH 및 HO₂와 같은 라디칼을 생성하게 된다. 이러한 라디칼은 황산화물과 질소산화물을 더 높은 산소수를 갖는 황산화물과 질소산화물로 산화시킨다. 이때, 암모니아나 탄화수소와 같은 첨가물을 코로나 방전부에 주입하여 질소산화물과 황산화물을 황화물과 질화물로 환원시키거나 이차산화물로 산화시킬 수 있다.

Shin *et al.* (1999)은 상온의 모사 배가스에 대한 Plate-wire 방식의 반응기에서의 암모니아와 CH₄, C₂H₄, C₃H₆ 및 C₃H₈의 탄화수소 첨가에 따른 탈황탈질 특성을 살펴보고, 암모니아 첨가제가 SO₂ 저감에 효과적이고, C₂H₄와 C₃H₈과 같은 탄화수소가 NO 산화 능력이 우수함을 보고하였다. McAdams (2001)은 와이어-원통형 펄스 코로나 플라즈마 시스템으로 60~1,500 m³/hr급의 소각로에 적용하여 NO_x, SO_x, THC 등의 저감효과를 확인하였다. Kim *et al.* (2001)은 펄스 플라즈마를 촉매와 복합한 시스템으로 NO_x를 저감하는 연구를 진행하였고, γ-알루미나 촉매와 복합할 때 우수한 NO_x 저감효과를 얻을 수 있었다. Lee *et al.* (2003)은 제철소 소결로에서 이산화황과 일

산화질소의 처리 기술로 Plate-wire 구조의 반응기의 펄스 코로나 방법을 50,000 Nm³/hr급의 실증 규모로 실험하였다. Kim *et al.* (2005)은 wire-cylinder 반응기에서 암모니아 첨가제, 펄스전원 인가전압, 주파수, 배가스 체류시간, 가스 조성, SO₂ 및 NO 복합 처리 및 초기농도에 따른 가스 변화 특성을 살펴보고, 체류시간이 증가할수록, 초기농도가 낮을수록 SO₂와 NO를 동시 처리할 때 NO 변환율은 높아졌으나 SO₂ 변환율은 큰 영향을 받지 않는다고 보고하였다. 이외에도 Kim (2004)과 Mizuno (2007)는 펄스 플라즈마를 이용한 대기 오염물질 제어 기술과 관련된 연구내용들을 리뷰 논문으로 정리하였다.

그러나 앞의 선행 연구들을 살펴볼 때 플라즈마 반응 체류시간과 첨가제의 혼합효과, 첨가제에 의한 염 변환 등 배가스의 온도에 큰 영향을 받음에도 불구하고 배가스 온도 변화에 따른 황산화물, 질소산화물의 변환 특성을 파악하는 연구는 거의 진행되지 않고 있다. 본 연구에서는 다양한 온도 변화에서 암모니아, 프로필렌 및 과산화수소 첨가에 따른 와이어-원통형 구조의 나노필스의 코로나 방전에서의 질소산화물과 황산화물의 단일성분 및 복합성분의 변환 특성을 파악하고자 하였다. 또한, 대형 파일럿 장치 제작을 위한 적절한 설계인자를 도출하기 위해, 처리 가스의 단위 농도당 비에너지 밀도와 가스 변환 효율에 관련된 관계식을 파악하였다.

2. 연구방법

그림 1은 본 연구의 장치 구성 모습을 보여주고 있다. 펄스 코로나 방전장치는 직경 100 mm 및 길이 1,200 mm의 와이어-원통형 구조로 제작되었다. 방전극으로는 직경 0.5 mm의 텅스텐 와이어를 사용하였다. 전원장치는 최대 50 kV의 피크 전압, 1,000 Hz의 펄스 주파수, 약 100 ns의 펄스 승압 시간 및 약 500 ns FWHM (Full width at half maximum)의 나노필스 고전압 발생장치(Dawonsys)를 사용하였다. 여기에서 펄스코로나 발생 시 전압 상승률이 증가하면 펄스발생 초기의 짧은 시간 동안 전압 상승률이 낮은 펄스보다 더 많은 에너지를 투입할 수 있고 전자의 생성량과 에너지가 높아질 수 있어 짧은 펄스 승압 시간은 펄스코로나의 반응성을 향상시키는 중요한 인자

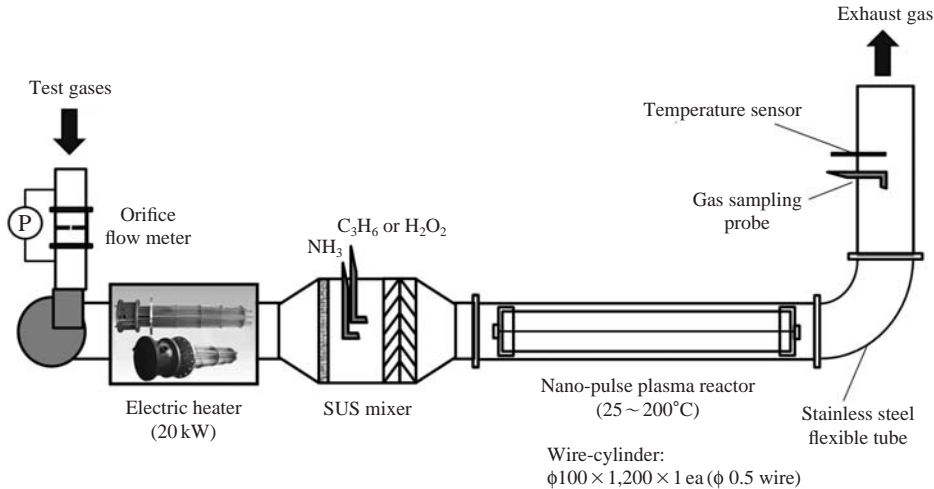


Fig. 1. Experimental setup for this study.

이므로 (Lee *et al.*, 2003), 승압 시간이 100 ns 이하의 펄스 고전압을 나노펄스 고전압으로 표현하였다. 코로나 방전장치의 상류측에 일정한 농도의 NO 및 SO₂ 시험가스를 가스 레귤레이터와 유량 제어기를 사용하여 공급하였다. 온도는 20 kW 용량의 전열히터를 사용하여 25~200°C 범위에서 제어할 수 있도록 하였다. 또한 암모니아와 프로필렌 가스를 첨가제로 혼합기를 통과하여 코로나 방전장치 상류측에서 공급할 수 있도록 하였다. 혼합기는 스테인리스 스틸로 제작되었고 암모니아와 프로필렌이 공급되도록 두 개의 공급부를 가지며 오염된 가스와 균일하게 혼합될 수 있도록 서로 반대 방향으로 기울어진 두 개의 격자 배플(baffle)을 포함하고 있다. 또한, 과산화수소를 이류체노즐을 이용하여 이송공기와 함께 혼합기 내부로 분사할 수 있도록 구성하였다. 가스 농도는 반응기의 하류측에서 펄스 전원 인가 유무에 따라 이동형 가스 분석기 (Greenline MK2, Eurotron, Italy)와 FT-IR (I-4001, Midac Corporation)로 분석하였다. 펄스 고전압 신호는 디지털 오실로스코프 (DL1720E, Yokogawa)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 단일성분의 온도 및 첨가제에 따른 효과

그림 2는 유량 1 Nm³/min에서 SO₂와 NO를 각각

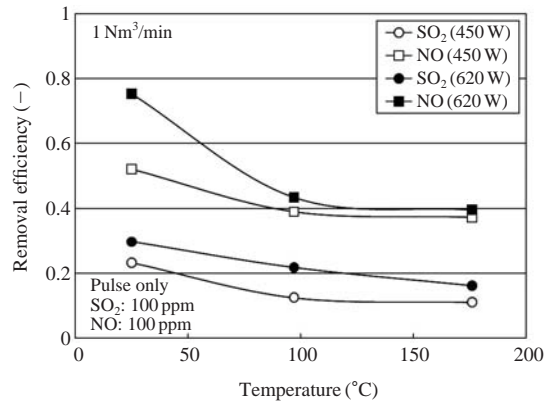


Fig. 2. Removal efficiency of SO₂ and NO due to sole nano-pulse plasma at different gas temperatures for a respective independent SO₂ or NO gas.

단일 성분으로 100 ppm씩 공급하였을 때, 펄스 플라즈마 단독효과의 온도에 따른 제거 특성을 보여주고 있다. 온도가 상승할수록 반응기 내부의 체류시간이 짧아져 제거효율이 감소하는 것을 알 수 있다. 펄스 플라즈마와 같은 저온 플라즈마는 이온과 가스 온도는 상온에 가깝고 전자 이온만 수만 도로 높기 때문에 반응 가스의 20~200°C 범위에서의 온도 상승에 따른 플라즈마 반응 증진효과는 체류시간 감소효과보다 미약한 것으로 보인다. 동일한 소비전력에서 NO의 제거율이 SO₂의 제거율보다 높게 나타났고,

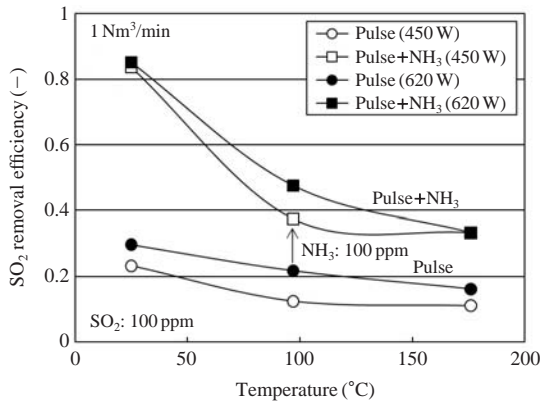


Fig. 3. Removal efficiency of SO₂ for nano-pulse plasma with ammonia addition at different gas temperatures for an independent SO₂ gas.

소비전력을 증가시키에 따라 SO₂와 NO의 제거율은 모두 증가하였다. SO₂는 식 (1)과 같이 물과 산소와 결합하여 H₂SO₄로 변환되었고, NO는 식 (2)와 같이 플라즈마 반응으로 대부분 산소와 결합하여 NO₂로 산화되었다. 또한, 식 (3)과 같이 배기가스에 포함된 질소가 플라즈마 반응으로 산소와 결합하여 NO₂로 추가로 변환되었다.



변환된 NO₂는 친수성 가스로서 추가적인 스크러버 설치나 냉각(Cooling) 조건에서의 NH₃ 주입에 의해 식 (4)와 같이 NH₄NO₃의 형태로 회수할 수 있다.

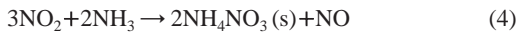


그림 3은 SO₂ 단일 성분에서 100 ppm의 암모니아를 첨가할 때 온도에 따른 제거 특성을 보여주고 있다. 상온 조건에서는 암모니아 첨가제 효과가 우수하였으나 온도가 상승할수록 암모니아 효과가 감소하였다. SO₂는 식 (5)와 같이 물과 결합하여 H₂SO₄로 변환된 뒤 다시 암모니아와 재차 반응하여 최종적으로 (NH₄)₂SO₄의 황산암모늄의 에어로졸화되는데 상온에서는 이러한 반응에 의해 황산암모늄 염이 잘 생성되나 온도가 높을수록 염으로 결정화되지 못함에

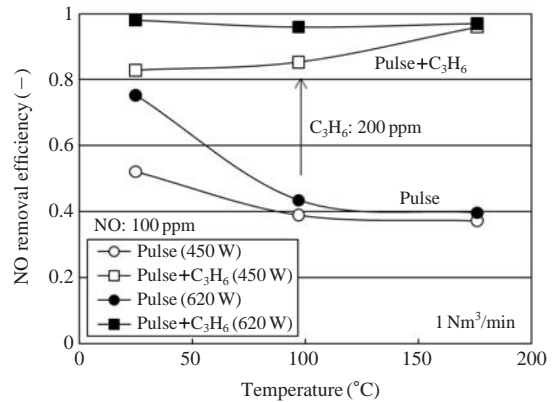


Fig. 4. Removal efficiency of NO for nano-pulse plasma with propylene addition at different gas temperatures for an independent NO gas.

따라 이산화황 제거율이 감소하는 것으로 보인다.

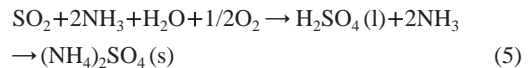
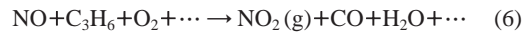


그림 4는 NO 단일 성분에서 200 ppm의 프로필렌을 첨가했을 때 온도에 따른 제거 특성을 보여주고 있다. 온도가 상승할수록 체류시간이 짧아져서 NO 처리효율이 감소해야 하나 프로필렌을 첨가할 때에는 온도가 상승할수록 첨가제 혼합효과가 증가하였다. NO는 식 (6)과 같이 프로필렌이 산소라디칼과 반응하여 생성된 중간생성물(CH₃, C₂H₅, CH₃O, CH₂OH 등)이 산소와 결합하면서 부분산화에 의해 NO₂로 산화가 되는데(Orlandini and Riedel, 2001) 온도가 높을수록 플라즈마 내에서의 프로필렌과 산소 결합효과가 우수해져서 NO₂로 변환율이 증가하는 것으로 보인다.



따라서, 온도가 증가함에 따라 암모니아의 SO₂ 처리효과는 감소하고, 프로필렌의 NO 처리효과는 증가하므로 온도 변화에 따른 첨가제 효과가 크게 달라짐을 확인할 수 있다.

3.2 복합성분의 온도 및 첨가제에 따른 효과

그림 5는 SO₂와 NO 복합가스의 온도 및 첨가제에 따른 SO₂ 제거율을 나타내고 있다. SO₂ 단일가스에서

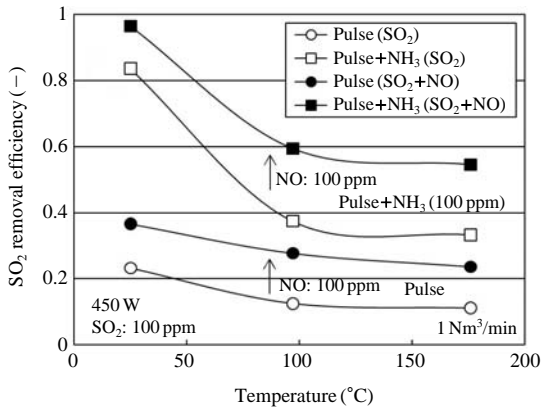


Fig. 5. Removal efficiency of SO₂ for nano-pulse plasma with ammonia addition at different gas temperatures for a mixed SO₂ and NO gas.

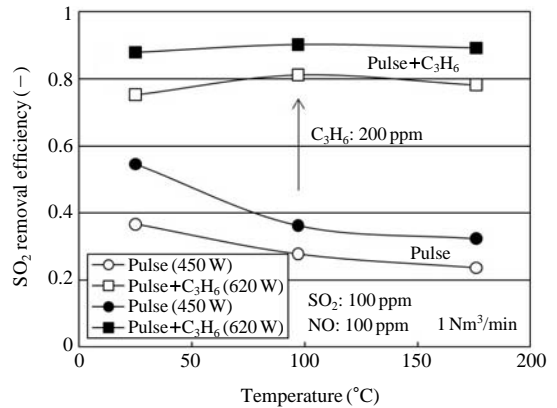


Fig. 7. Removal efficiency of SO₂ for nano-pulse plasma with propylene addition at different gas temperatures for a mixed SO₂ and NO gas.

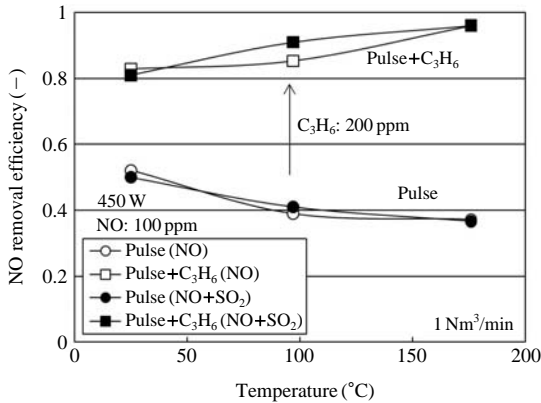


Fig. 6. Removal efficiency of NO for nano-pulse plasma with propylene addition at different gas temperatures for a mixed SO₂ and NO gas.

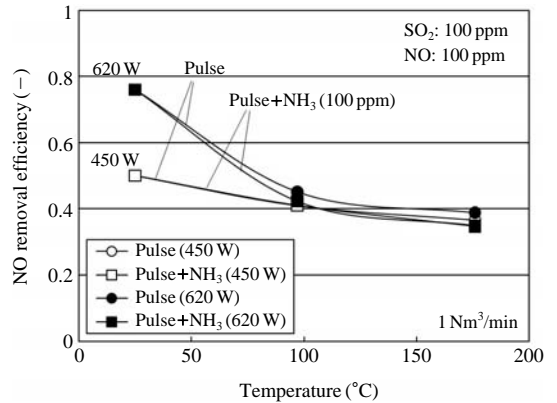


Fig. 8. Removal efficiency of NO for nano-pulse plasma with ammonia addition at different gas temperatures for a mixed SO₂ and NO gas.

보다 SO₂와 NO 복합가스에서 플라즈마에 의한 SO₂ 제거효과 및 암모니아 첨가에 의한 제거효과가 훨씬 우수한 것으로 나타났다. 이는 SO₂가 물과 산소와의 결합으로 H₂SO₄로 변환되는 것 이외에도 플라즈마에서 생성된 NO₂에 의해 식(7)과 같이 SO₂가 H₂SO₄로 변환될 수 있기 때문이다.



한편, 그림 6은 SO₂와 NO의 복합가스의 온도 및 첨가제에 따른 NO 제거율을 보여주고 있다. NO 가스의 경우는 SO₂와 NO 복합가스에 의한 제거율 증

가 효과가 거의 없는 것으로 나타났다.

그림 7과 그림 8은 각각 SO₂와 NO 복합가스에 대하여 프로필렌 첨가제에 따른 SO₂ 제거율 변화와 암모니아 첨가제에 따른 NO 제거율 변화를 보여주고 있다. 프로필렌 첨가제의 경우 NO뿐만 아니라, SO₂의 제거에도 상당한 효과를 나타내었고 특히 온도가 증가할수록 첨가제 효과가 더욱 증가하였다. 이는 식(8)과 같이 프로필렌이 환원제로 작용하여 SO₂를 S와 CO 및 H₂O로 변환시키기 때문이다. 한편, 암모니아 첨가제의 경우는 SO₂와의 반응과는 달리 NO를 변환시키거나 제거하는 효과가 거의 없는 것으로 나

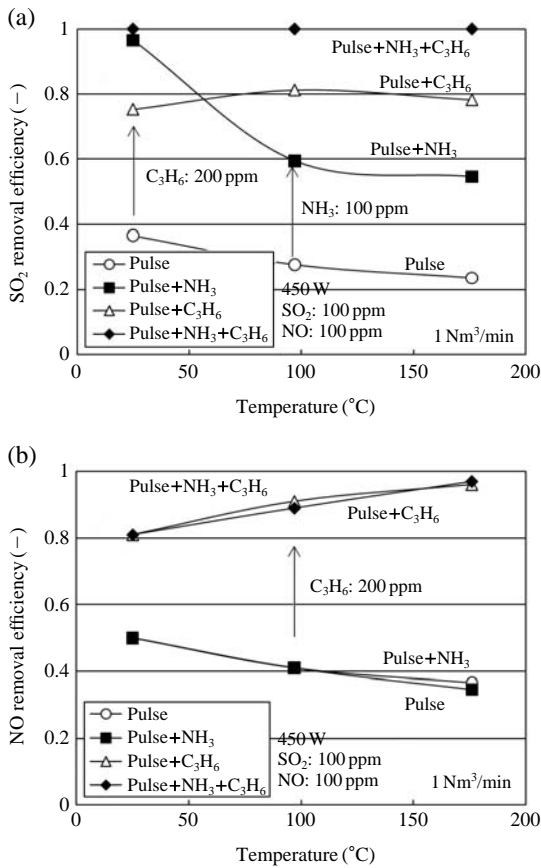


Fig. 9. Removal efficiencies of (a) SO₂, (b) NO for nano-pulse plasma with ammonia and propylene additions at different gas temperatures for a mixed SO₂ and NO gas.

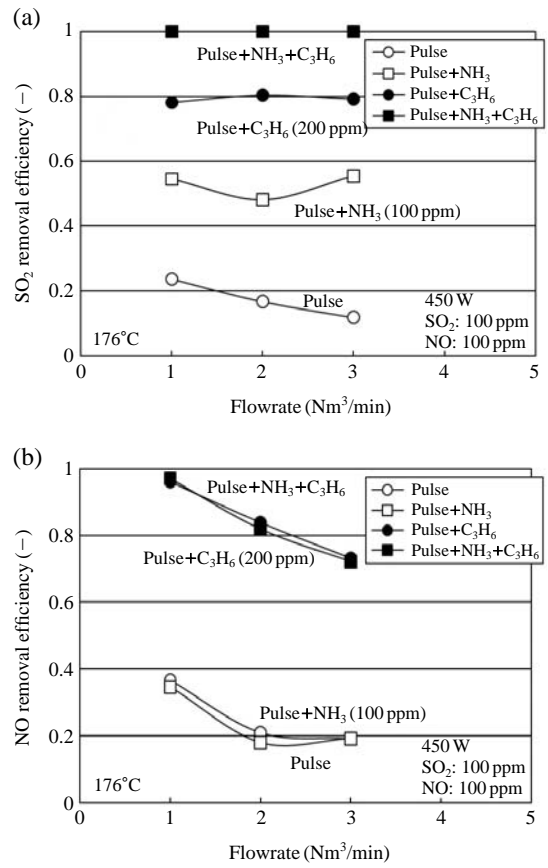


Fig. 10. Removal efficiencies of (a) SO₂, (b) NO for nano-pulse plasma with ammonia and propylene additions at the temperature of 176°C at different gas flowrates for a mixed SO₂ and NO gas.

타났다.



그림 9(a)와 9(b)는 SO₂와 NO 복합가스에 대하여 암모니아와 프로필렌을 각각 및 복합으로 첨가했을 때 SO₂의 제거율과 NO의 제거율을 각각 나타내고 있다. SO₂ 가스의 경우, 암모니아 첨가효과가 상온에서는 우수하지만 온도가 상승할수록 감소하고, 프로필렌 첨가효과는 상온보다 고온으로 갈수록 증가하며, 두 가스를 복합할 경우에는 온도에 상관없이 SO₂ 제거효율이 매우 우수해지는 것을 확인할 수 있다. 한편, NO 가스의 경우는 프로필렌 첨가효과는 우수하고 고온에서 보다 효과적이나, 암모니아 혼합효과

는 전혀 없는 것을 확인할 수 있다.

그림 10(a)와 10(b)는 SO₂와 NO 복합가스에 대하여 첨가제 및 처리유량 변화에 따른 SO₂와 NO의 제거효율을 각각 나타내고 있다. SO₂의 경우 처리유량이 증가할수록 펄스 플라즈마 단독효과는 감소하지만 암모니아 및 프로필렌의 혼합효과가 지배적이라서 유량 증가에 따른 효율 저하가 거의 나타나지 않았다. 한편, NO의 경우는 처리유량이 증가할수록 펄스 플라즈마 단독효과뿐만 아니라 프로필렌 혼합효과도 감소하는 경향을 나타내었다.

그림 11(a)와 11(b)는 온도 176°C에서 SO₂와 NO의 단위 농도당 비에너지밀도에 따른 SO₂와 NO 제거효율을 나타내고 있다. SO₂, NO 모두 펄스 플라즈

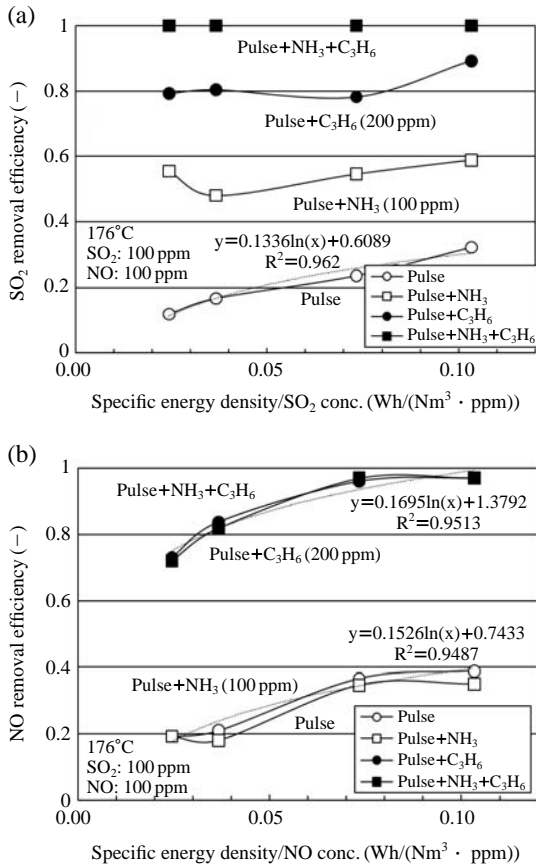


Fig. 11. Removal efficiencies of (a) SO₂, (b) NO for nano-pulse plasma with ammonia and propylene additions at the temperature of 176°C at different gas flowrates for a mixed SO₂ and NO gas.

단독효과는 단위 농도당 비에너지밀도가 증가할수록 제거성능이 증가하였으나, SO₂의 경우 암모니아와 프로필렌 혼합효과가 지배적이라서 단위농도당 비에너지밀도에 관계없이 암모니아, 프로필렌 혼합에 의해 일정한 제거효율을 나타내었고, NO의 경우는 프로필렌을 혼합한 경우에도 단위농도당 비에너지밀도가 증가할수록 NO 처리효율이 증가하였다. 따라서 SO₂의 처리를 위해서는 시스템 용량과는 상관없이 첨가제의 혼합비가 중요하나 기존 이상의 NO 처리를 위해서는 단위농도당 비에너지 밀도를 증가시켜야 하므로, 대형 파일럿 Scale-up 설계를 도출하기 위해서 단위 농도당 비에너지 밀도와 가스 변환 효율에 관련된 관계식을 파악하는 것이 중요함을 알 수 있다. 그림 11(b)의 관계식으로부터 온도 176°C에서 NO 대비 상대농도비 2.0으로 프로필렌을 첨가할 때, 약 0.04 Wh/(Nm³ · ppm) 이상의 단위농도당 비에너지 밀도를 공급해야 80% 이상의 NO를 처리할 수 있는 것을 알 수 있다.

3.3 과산화수소 첨가제 효과

그림 12는 첨가제로 30% 과산화수소 수용액을 이 유체노즐로 0.3 mL/m³ 공급했을 때 (약 109 ppm)를 암모니아 첨가제 100 ppm과 비교한 결과를 나타내고 있다. SO₂의 경우, 식 (9)와 같이 과산화수소와 결합하여 대부분 H₂SO₄로 변환되었고 이는 암모니아 100 ppm의 혼합효과보다 우수하였다. 한편 NO의 경우도 식 (10)과 같이 대부분 산화되어 NO₂로 변환이 되었고, 이는 200 ppm의 프로필렌의 혼합효과와 거

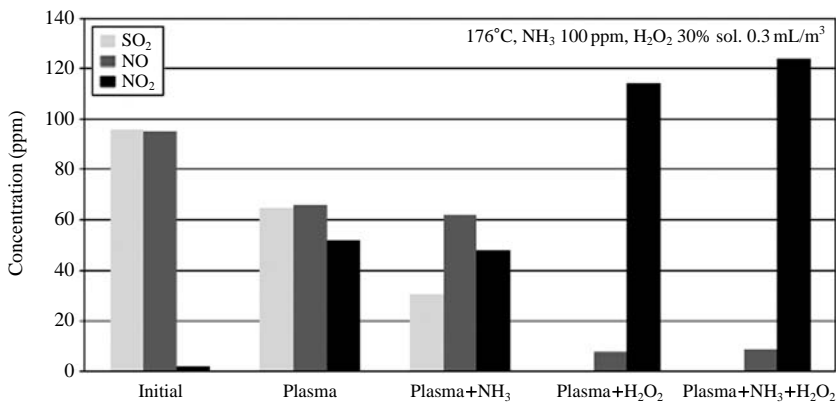


Fig. 12. SO₂, NO and NO₂ concentrations for nano-pulse plasma with ammonia and/or hydrogen peroxide additions for a mixed SO₂ and NO gas.

의 유사한 성능을 보여주었다. 또한, 암모니아와 과산화수소의 혼합효과는 거의 나타나지 않았다.



4. 결 론

본 연구는 나노 펄스 플라즈마 반응기의 온도 변화 및 첨가제에 따른 SO₂와 NO의 제거효율을 측정하고, 소비전력별, 유량별 및 단위농도당 비에너지밀도에 따른 제거 특성을 파악하여 펄스 플라즈마 반응기의 용량별 설계 기준을 도출하고자 하는 것이었다. 본 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) SO₂는 온도가 상승할수록 황산암모늄 변환율이 감소하여 암모니아 첨가제 효과가 감소하였으나, NO는 온도가 상승할수록 체류시간 감소에도 불구하고 프로필렌 첨가에 따른 혼합효과가 증가하였다.
- 2) SO₂는 SO₂ 단독 가스에서보다 SO₂와 NO 복합가스에서 펄스 플라즈마 및 암모니아 혼합에 따른 처리효과가 증가하였고, 암모니아뿐만 아니라 프로필렌의 첨가에 의해서도 처리효과가 증가하였다.
- 3) SO₂의 경우 암모니아와 프로필렌 혼합효과가 더욱 지배적이어서 첨가제 혼합 시에는 단위 농도당 비에너지밀도에 거의 영향을 받지 않았으나, NO의 경우는 단위 농도당 비에너지밀도가 증가할수록 펄스 플라즈마 단독효과 및 프로필렌 혼합효과가 우수한 특성을 나타내었다.
- 4) 첨가제로 과산화수소를 이유체노즐로 공급했을 때에도 암모니아와 프로필렌을 첨가했을 때와 유사한 SO₂와 NO 처리효과를 얻을 수 있었다.
- 5) 단위 농도당 비에너지밀도 0.04 Wh/(Nm³ · ppm) 및 암모니아 SO₂ 대비 상대농도 1.0, 프로필렌의 NO 대비 상대농도 2.0 조건에서 NO를 80% 이상 처리할 수 있었고, 처리 가스의 단위 농도당 비에너지 밀도와 가스 제거효율에 관련된 관계식으로부터 목표 효율을 성취하기 위한 Scale-up 설계사

양을 도출할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 환경부의 차세대핵심환경기술개발사업 (Eco-technopia 21 project)의 연구지원을 통해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Dinelli, G., L. Civitano, and M. Rea (1990) Industrial experiments on pulse corona simultaneous removal of NO_x and SO₂ from flue gas, *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, 26(3), 535-541.
- Kim, H.H. (2004) Nonthermal plasma processing for air-pollution control: a historical review, current issues, and future prospects, *Plasma Process. Polym.*, 1 (2), 91-110.
- Kim, H.H., K. Takashima, S. Katsura, and A. Mizuno (2001) Low-temperature NO_x reduction process using combined systems of pulsed corona discharge and catalysts, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 34(4), 604-613.
- Kim, S.M., D.J. Kim, and K.S. Kim (2005) Efficient desulfurization and denitrification by low temperature plasma process, *Korean Chem. Eng. Res.*, 43(1), 129-135. (in Korean with English abstract)
- Lee, Y.H., W.S. Jung, Y.R. Choi, J.S. Oh, S.D. Jang, Y.G. Son, M.H. Cho, and W. Namkung (2003) Application of pulsed corona induced plasma chemical process to an industrial incinerator, *Environ. Sci. Technol.*, 37 (11), 2563-2567.
- McAdams, R. (2001) Prospects for non-thermal atmospheric plasmas for pollution abatement, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 34(18), 2810-2821.
- Mizuno, A. (2007) Industrial applications of atmospheric non-thermal plasma in environmental remediation, *Plasma Phys. Control. Fusion*, 49(5A), A1-A15.
- Orlandini, I. and U. Riedel (2001) Modelling of NO and HC removal by non-thermal plasmas, *Combust. Theory Modelling*, 5(3), 447-462.
- Shin, D.H., J.K. Woo, S.G. Kim, H.C. Baek, Y.S. Park, and J.G. Cho (1999) A study on the reaction characteristics of desulfurization and denitrification in non-thermal plasma conditions, *Energy Engg. J.*, 8(1), 150-158. (in Korean with English abstract)