

Ca(OH)₂촉매를 이용한 플라즈마 반응에 의한 황산화물(유해가스)의 제거에 관한 연구

김 다 영* · 황 명 환* · 우 인 성*

*인천대학교 안전공학과

A study of decomposition of sulfur oxides(harmful gas) using calcium dihydroxide catalyst by plasma reactions

Kim Dayoung* · Hwang Myungwhan* · Woo Insung*

*Dept. Safety Engineering Incheon National University

ABSTRACT

Researches on the elimination of sulfur and nitrogen oxides with catalysts and absorbents reported many problems related with elimination efficiency and complex devices. In this study, decomposition efficiency of harmful gases was investigated. It was found that the efficiency rate can be increased by moving the harmful gases together with SPCP reactor and the catalysis reactor. Calcium hydroxide(Ca(OH)₂), CaO, and TiO₂ were used as catalysts. Harmful air polluting gases such as SO₂ were measured for the analysis of decomposition efficiency, power consumption, and voltage according to changes to the process variables including frequency, concentration, electrode material, thickness of electrode, number of electrode winding, and additives to obtain optimal process conditions and the highest decomposition efficiency.

The standard sample was sulfur oxide(SO₂). Harmful gases were eliminated by moving them through the plasma generated in the SPCP reactor and the Ca(OH)₂ catalysis reactor. The elimination rate and products were analyzed with the gas analyzer (Ecom-AC, Germany), FT-IR(Nicolet, Magna-IR560), and GC-(Shimadzu).

The results of the experiment conducted to decompose and eliminate the harmful gas SO₂ with the Ca(OH)₂ catalysis reactor and SPCP reactor show 96% decomposition efficiency at the frequency of 10 kHz. The conductivity of the standard gas increased at the frequencies higher than 20 kHz. There was a partial flow of current along the surface. As a result, the decomposition efficiency decreased.

The decomposition efficiency of harmful gas SO₂ by the Ca(OH)₂ catalysis reactor and SPCP reactor was 96.0% under 300 ppm concentration, 10 kHz frequency, and decomposition power of 20 W. It was 4% higher than the application of the SPCP reactor alone. The highest decomposition efficiency, 98.0% was achieved at the concentration of 100 ppm.

Keywords: Calcium Dihydroxide, Plasma, Catalysis Reactor, SPCP Reactor, Sulfur Dioxide

† Acknowledgement: This work is completed by fund of Incheon National University. in 2013

† Corresponding Author: Insung Woo, 12-1 Songdo-dong, Yeonsu-gu, Incheon, Korea.

M·P: 010-2616-8229, E-mail: insung@incheon.ac.kr

Received April 15, 2014; Revision Received June 19, 2014; Accepted June 19, 2014.

제 1 장 서 론

산업의 발전과 함께 에너지 수요는 계속해서 증가하고 있으며, 화석연료의 경우 다른 연료와 비교하여 같은 양의 에너지를 생산할 때 더 많은 대기오염 물질을 배출한다. 또한 자동차의 사용증가로 인해 자동차에서 배출되는 배기가스의 유해가스도 대기오염의 악화에 영향을 주고 있다. 황산화물의 경우 산성비의 원인인 동시에 기체 자체로 사람의 몸속의 점막에 작용하여 호흡기 질환을 일으킨다. 산성비는 대기 중에 축적된 황산화물이 수증기와 만나 강산성의 황산으로 바뀌면서 비의 pH를 낮추게 한다. 산성비는 식물의 엽록소를 파괴해 잎을 누렇게 변화시키거나 고사하게 한다. 건물의 경우에는 부식을 일으키는 등 대기오염뿐만 아니라 사람과 생물에 주는 피해가 크다. 이에 따라 에너지 사용의 증가에 대하여 대기 중으로 배출되는 황산화물 등의 유해가스를 제거하기 위한 다양한 처리방법 및 기술이 요구되고 있다. 배기가스의 유해가스를 제거하기 위한 방법을 보면 Oda[1]와 Masuda등[2]은 연면방전(Surface Induced Plasma Chemical Processing, SPCP)방식에 의한 아세톤 같은 유기용제의 제거에 대해 연구하였으며 Mizuno등[3]은 Ferroelectric packed bed corona방전을 이용하여 SO_x, NO_x제거에 대한 방향을 제시하였다.

Dinelli 과 Civitano 등[4]은 Pulsed corona방전을 이용하여 화력발전소에서 나오는 배기가스제거에 대한 연구를 하였다. 또한 Shimizu와 Oda 등[5]에 의해 단일 방전에 의한 실험보다는 전기방전과 함께 촉매를 이용한다든가 첨가제를 사용하는 방법도 시도되고 있다. 그리고 박성국 등[6]은 TiO₂같은 광촉매와 플라즈마 방전 반응기를 연결한 연구결과 처리 효율이 5%이상 상승함을 보였다.

장휘 등[7]은 저밀도 세라믹 필터를 이용하여 황산화물과 질소산화물의 동시제거에 관한 연구를 하였고, 임춘원 등[8]은 중공사막을 이용한 황산화물 제거특성에 관한 연구를 하였다. 이환석[9]은 UV-C 영역의 자외선(Ultra Violet; UV)을 이용하여 오존을 발생시키는 과정에서 오염물질을 제거함을 특징으로 보다 효율적이며 경제적인 황산화물 제거에 관한 연구를 하였다.

정중현 등[10]은 비산재를 첨가한 개량흡수제를 이용하여 황산화물과 질소산화물을 동시에 제거하기 위하여 고정층 반응기 실험을 수행하여 소성한 석회에 비산재를 혼합하여 수화시킨 'fly ash개량흡수제'는 SO₂와 NO_x를 동시에 효율적으로 제거할 수 있음을 보였다.

목영선 등[11]은 스트리머 코로나 방전 실험을 통해

SO₂제거는 수분의 함량에, NO_x의 제거는 기체의 유입 특성 및 방전 특성에 크게 영향을 받는 것으로 나타남을 보였다. 오필정 등[12]은 촉매 담지 세라믹 필터를 이용한 황산화물과 질소산화물의 동시제거에 관한 연구를 하였다.

위와 같은 연구에서는 촉매와 흡수제 등에 의한 황산화물과 질소산화물의 제거에 관한 연구에서 제거효율과 장치의 복잡성 등으로 문제점이 많으므로 이를 보완하기 위하여 본 논문에서는 연소 후에 발생하는 황산화물을 촉매 반응기와 연면방전 반응기를 방전시켜 발생하는 플라즈마 반응에 의하여 분해제거율을 구하고 생성물의 분석을 통하여 최적의 공정변수와 최고의 분해제거율을 얻고자 하는 것이다. 따라서 대기환경오염의 주원인 중 하나인 이산화황(SO₂)등을 주파수, 유량, 농도, 전극의 재질(W, Cu, Al), 전극의 굵기(1, 2, 3mm), 감은 횟수(7, 9, 11 회), 기준가스(N₂, O₂, air), 모의가스(CO₂)그리고 촉매 반응기(catalysis reactor)와 연면방전 반응기(SPCP reactor)를 방전시켜 발생하는 플라즈마를 이용하여 SO₂유해가스를 분해 제거 하고자 하였다.

제 2 장 이론적 고찰

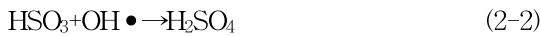
2.1 SO₂의 분해

플라즈마 방전에 의한 NO_x, SO₂등 대기오염물질의 기상 반응의 메커니즘은 오염물질과 반응할 수 있는 라디칼, 이온 및 양성 이온 등의, 전하전이 반응, 분해 반응, 산화반응 및 환원반응 등에 의하여 이루어진다.[1]또한 플라즈마의 목적은 OH•, N•, O• 및 HO₂• 라디칼의 생성에 목적이 있다. 속도론적 자료에 의하면 NO_x, SO₂의 산화에 주로 기여하는 라디칼은 OH•, N•, O• 및 HO₂임을 알 수 있다. SO₂의 제거는 주로 OH• 와 O• 라디칼에 의해 이루어진다.

대기환경오염원인 유해가스 제거에 비열 플라즈마 장치를 이용하려는 연구가 많이 행해지고 있는데 이것은 전기에너지를 플라즈마 상태로 만들어 강력하고 유효한 전자로 전환시키는 장치이다. 전자는 대기압 하에서 life time이 짧고 유해물질과 충돌할 확률이 적으나, 대신 주위의 기준가스(background, matrix molecule)와 주로 충돌하여 라디칼을 생성하며 이 라디칼이 유해분자를 분해·제거한다. 이 과정은 라디칼의 life time이 길고 유해가스 분자와 선택적으로 반응하기 때문에 방전의 분해제거율을 알 수 있다.

2.1.1. SO₂의 제거 반응

(1) 라디칼 OH • 와 SO₂와의 반응



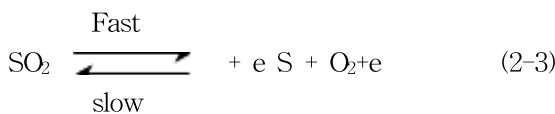
SO₂는 OH • 라디칼과의 연속적인 반응들에 의해 황산을 형성한다.

(2) 라디칼 O • 와 SO₂와의 산화반응



SO₂는 O • 라디칼과의 연속적인 반응들에 의해 황산을 형성한다.

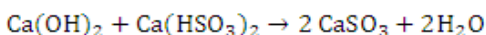
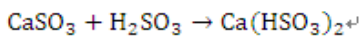
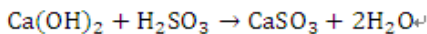
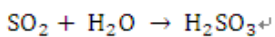
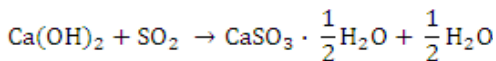
(3) 환원반응



2.2. Ca(OH)₂와 SO₂의 반응 원리

황산화물을 제거하기 위한 건식탈황제로서 Ca계 및 Na계가 가장 널리 쓰이고 있으나 Mg, Fe, Cu 등의 알칼리 계 금속도 많이 이용되고 있는 실정이다. 각각의 물질마다 반응성 및 경제성에 따른 장단점이 있겠지만 본 논문에서는 Ca계 탈황제인 Ca(OH)₂를 이용 하였다.[2]

탈황공정에서 Ca(OH)₂의 SO₂와의 반응에 대하여는 여러 반응기구가 제안 되어있으며 일반적으로 다음과 정을 통하여 일어나는 것으로 알려져 있다[22].



이외에도 많은 반응 모델이 제시되어 있지만 아직 까지 정확한 반응 기구는 알려져 있지 않다.

제 3 장 실험 장치 및 방법

3.1. 실험 장치

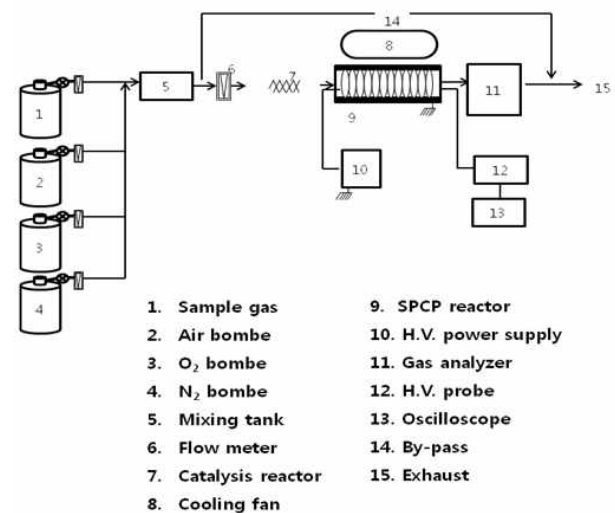
본 실험은 2가지 형태로 구분하여 분해실험을 하였다. 즉, 촉매 반응기(catalysis reactor)를 첨가하지 않은 상태에서의 이산화황 가스 분해실험을 먼저 하였다. 그

가스분해제거 분석결과를 가지고 산화티탄 촉매 반응기와 이산화 칼슘 촉매 반응기를 첨가하여 분해실험을 하였을 때의 이산화황 가스 분해제거율을 비교분석 하였다.

본 연구에서 사용한 촉매 반응기는 [Figure 3.4]와 [Figure 3.5]에서 보는 바와 같이 유효길이 150 mm, 안쪽직경 10 mm의 테프론 관을 사용하고, 99.9% Ca(OH)₂를 테프론 관에 충전하여 연면방전 반응기(Surface discharge induced Plasma Chemical Process, SPCP reactor)에 연결한 후 실험 하였다.

실험 장치는 [Figure 3.3]과 [Figure 3.4]와 같이 설계 제작된 연면방전 반응기(와 촉매반응기를 방전시켜 발생하는 플라즈마를 이용한 분해결과와 촉매 반응기를 제거하고 실험했을 때와의 결과비교를 통해 가스분석기(Ecom-AC, Germany)로 분해제거율을 구하고 생성물의 분석은 가스분석기인 GC-MS(Shimadzu)와 FT-IR(Nicolet, Magna-IR 560)로 분석하였다.

3.1.1. 플라즈마에 의한 분해실험 장치



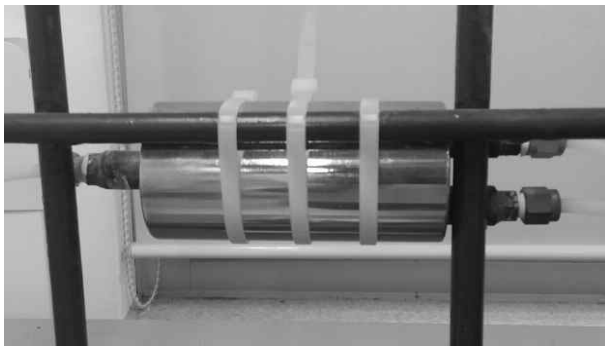
[Figure 3.1] Schematic diagram of experimental apparatus

플라즈마 방전에 의한 유해가스를 분해하기 위한 장치의 개략도를 [Figure 3.1]에 나타내었다. 시료가스(SO₂)기준 가스는 유량계를 통하여 mixing tank로 도입되어 혼합된 다음 반응기로 주입된다. 이 때 모든 가스의 수송은 내부식성이 좋은 직경 10mm의 테프론 관을 이용하였다. 반응기는 코일형 연면방전 반응기를 이용하였고 발열 반응에 의한 반응기의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 냉각 팬을 설치하였다.

방전에 필요한 전력은 High Voltage Power Supply (SIS electronics co, SHP6501)를 사용하여 전압범위에서 실험하였다. 분해가스는 NOx,SOx분석기(Ecom-AC, Germany)를 사용하여 SO₂ 를 분석하였다.



[Figure 3.2] Gas analyzer (Ecom-AC, Germany)



[Figure 3.3] Mixing tank



[Figure 3.4] SPCP reactor

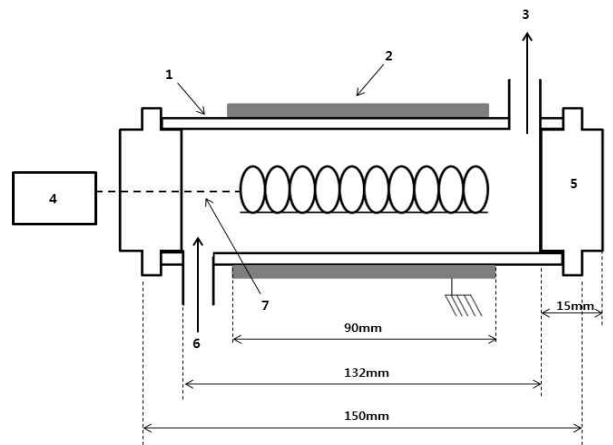


[Figure 3.5] Catalyst reactor

시료가스의 분해 시 전압과 주파수는 고전압을 직접 측정할 수 없기 때문에 1,000 : 1로 전압을 낮추어 측정하기 위하여 Probe(PR30 AC/DC, England)를 사용하였고, Oscilloscope(Hewlett Packard model 54601A, 500MHz)와 기록계를 사용하여 측정 확인하였다.

3.1.2 촉매 반응기와 연면방전 반응기

코일형 연면방전 반응기의 상세도는 [Figure 3.6]에 나타내었다. 연면방전 반응기는 절연 지지체로서 열적으로 안정하고 연면방전이 잘되는 석영관과 테프론 스톱퍼(Teflon stopper)를 사용하였다. 방전전극의 전극재료는 열적으로 안정하고 내구성이 높은 직경 1, 2, 및 3mm의 고 순도 텅스텐 전극(순도 99.9%)을 기준전극으로 하였으나, 구리와 알루미늄도 전극재료로 사용하였다. 원통형 석영관 reactor는 내경이 13mm이고 굵기가 1mm이며 길이는 110mm이었다. 방전전극은 반응기 내부에 텅스텐 선, 구리 선 및 알루미늄 선으로 7, 9, 및 11회 나선형으로 감아서 전극으로 사용하였다. 접지 전극(ground electrode)은 석영관의 표면에 알루미늄 호일을 싸서 고전압발생기의 접지에 연결하였다. 플라즈마를 발생시키기 위하여 방전전극을 고압 측에 연결하고 알루미늄 호일을 접지 측에 연결하였다. 또한 플라즈마를 발생 시 생성되는 열을 충분히 방열시키기 위하여 냉각 팬으로 냉각시켰다. 그리고 촉매반응기는 연면방전 반응기 와 같은 부피의 반응기에 Ca(OH)₂, CaO, TiO₂ 촉매를 축진시켜 사용하였다.



1. Quartz (Di : 13mm, Do : 15mm)
2. Aluminum
3. Sample gas out
4. High voltage power supply
5. Teflon stopper
6. Sample gas in
7. Tungsten(9mm)

[Figure 3.6] Schematic diagram of discharge plasma reactor

3.2 실험 방법

본 실험에 사용된 표준시료 가스는 1,500ppm SO₂ (N₂base99.95%),를 사용하여 실험하였다. 시료가스의 유량은 N₂, O₂, 공기, 시료가스 및 첨가 가스(CH₄)를 실험조건에 따라 유량계에 부착된 조절밸브로 조절하면서 혼합탱크에서 혼합하였으며 혼합 한 가스는 유량계를 사용하여 100, 200, 300ml/min로 유량을 변화시키면서 반응기에 주입하였고, 이 때 가스 분석기로 SO₂의 농도를 측정 하였다. 가스의 농도는 순도 99.95%의 N₂가스와 표준시료가스를 혼합하여 초기 농도 100, 200, 300 ppm으로 하여 정상상태가 되도록 3~5분간 유지시킨 후 분해하였다.

실험은 상온, 대기압 하에서 하였으며 시료가스가 누출되는 것을 방지하기 위하여 테프론으로 연면방전 반응기를 밀봉하였다. 초기농도는 정상상태에 도달한 후 분석기로 확인한 후 분해하였다. 입력전력은 오실로스코프와 기록계로 파형을 관찰하면서 전압과 전류를 상승시켜 반응기내에서 플라즈마가 확실하게 발생하는 최저 전력부터 증가시키면서 실험을 하였다. 입력전력을 일정하게 유지시킨 후에 반응기를 통과한 시료가스 속에 있는 SO₂의 농도가 거의 변화되지 않을 때의 측정값을 기록하였다.

실험변수는 표준가스의 유량과 농도, 주파수 변화 이외에 전극의 재질(W, Cu, Al), 전극의 굵기(1, 2, 3 mm), 전극코일의 감은 횟수(7, 9, 11 회), 기준가스(N₂, O₂, air), 첨가물질(CH₄)등을 변화시켰고, 이들 실험변수의 기준 값은 시료가스 300ppm의 농도, 10kHz의 주파수, 200ml/min의 유량, W를 전극재질, 1mm의 전극 굵기, 7회의 감은횟수 및 기준가스를 N₂로 하였다. 이들 실험변수 중 기준 값을 고정하고 한 개의 변수만을 변화시키면서 실험을 하였다.

제 4 장 결과 및 고찰

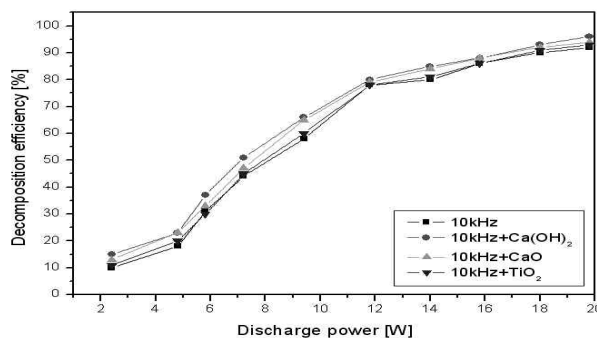
4.1 SO₂의 분해

4.1.1 촉매의 영향

[Figure 4.1]은 Ca(OH)₂, CaO, TiO₂촉매반응기 및 연면방전 반응기를 이용한 유해가스 분해실험으로 [Figure 3.4]와 [Figure 3.5]에서 보는 바와 같이 플라즈마에 의한 가스분해 실험 장치를 설치한 후 300ppm의 초기농도(initial concentration)와 200ml/min의 유량(flow rate)그리고 N₂를 기준가스(base gas)로 하여 실험을 하였다. 이때 촉매를 Ca(OH)₂, CaO, TiO₂로 변화시켰을 때 10kHz의 방전전력(discharge power)에 대한

SO₂가스의 분해제거율을 나타낸 것이다.

실험결과는 무촉매, Ca(OH)₂, CaO, TiO₂촉매로 실험하였을 때 각각 92%, 96%, 94%, 93%의 분해율을 보임에 따라 Ca(OH)₂촉매를 사용하였을 때 가장 높은 분해제거율을 보이는 것을 알 수 있었다



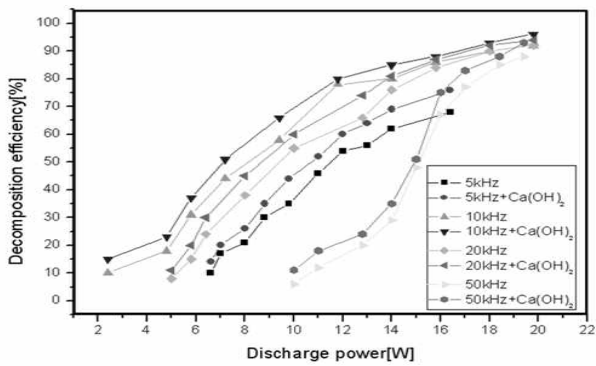
[Figure 4.1] Effect of type of catalysis on decomposition efficiency of SO₂ by SPCP reactor (CoSO₂ : 300ppm, flow rate : 200ml/min, base gas : N₂, discharge electrode : W)

4.1.2 주파수의 영향

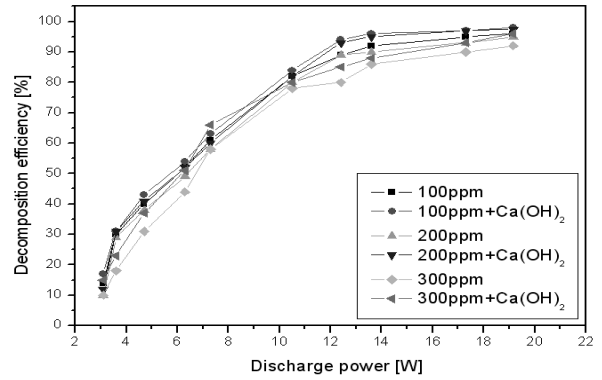
[Figure 4.2]는 촉매반응기 및 연면방전 반응기를 이용한 유해가스 분해실험으로 [Figure 3.4]와 [Figure 3.5]에서 보는 바와 같이 플라즈마에 의한 가스분해 실험 장치를 설치한 후 300ppm의 초기농도 200ml/min의 유량, 그리고 N₂를 기준가스로 하여 실험을 하였다. 이때 주파수(electric frequency)를 5, 10, 20, 50kHz로 변화시켰을 때 방전전력에 대한 SO₂ 가스의 분해효율을 나타낸 것이다.

실험결과는 주파수를 10kHz로 사용하였을 때 가장 높은 분해제거율을 나타냈으며, 분해율의 변화가 방전전력이 커질수록 급격하게 증가하는 경향을 보였다. 본 실험범위 내에서는 주파수 10kHz시 방전전력 19.8W에서 93.0%로 최대의 분해제거율을 나타냈으며 그리고 수산화칼슘(calcium hydroxide, Ca(OH)₂)촉매 반응기를 첨가하여 실험을 한 결과 주파수 10kHz와 방전전력 19.8W에서 96.0%의 최대 가스분해제거율을 나타냈다. 방전출력이 커질수록 전류가 증가하여 분해효율이 처음에는 급속히 증가하다가 18~20W의 높은 방전출력 범위에서는 서서히 증가하는 것을 알 수 있었다. 20kHz 이상에서는 주파수가 증가함에 따라 분해제거율이 감소하는 것을 알 수 있었고, 5kHz의 저주파수에서는 분해제거율이 감소하였다.

본 연구에서 주파수의 변화는 10kHz와 18~20W의 높은 전력 값에서 높은 분해제거율을 보였기 때문에 이후의 실험은 모든 전력 범위에서 안정된 분해제거율을 갖는 10kHz를 기준 주파수로 하여 실험하였다.



[Figure 4.2] Effect of electric frequency on decomposition efficiency of SO₂ by SPCP reactor with Ca(OH)₂ catalysis (CoSO₂ : 300ppm, flow rate : 200ml/min, base gas : N₂, discharge electrode : W)



[Figure 4.3] Effect of initial concentration of SO₂ decomposition efficiency by SPCP reactor with Ca(OH)₂ catalysis (flow rate : 200ml/min, frequency : 10kHz, base gas : N₂, discharge electrode : W)

4.1.3 농도에 의한 영향

[Figure 4.3]은 수산화칼슘(Ca(OH)₂)촉매 반응기 및 연면방전 반응기를 이용한 유해가스 분해실험으로 [Figure 3.4]와 [Figure 3.5]에서 보는 바와 같이 플라즈마에 의한 가스분해 실험 장치를 설치한 후 200ml/min의 유량, 10kHz의 주파수 그리고 N₂를 기준가스로 하여 실험을 하였다. 이때 초기농도를 100, 200, 300으로 변화시켰을 때 방전전력에 대한 SO₂가스의 분해제거율을 나타낸 것이다.

실험결과를 초기농도(initial concentration)를 100ppm 사용하였을 때 가장 높은 분해제거율을 나타내었다. 초기농도가 작을수록 분해제거율이 높게 나타났으며 그리고 전 단계에 수산화칼슘 촉매 반응기를 첨가한 실험의 경우에는 분해효율이 조금씩 더 높게 나타났다. 이것은 플라즈마 반응 전 단계의 촉매 반응기에서 흡착 성능이 Ca(OH)₂가 OH이온에 의하여 OH-기로 플라즈마 분해반응이 일어나기 때문으로 사료된다.

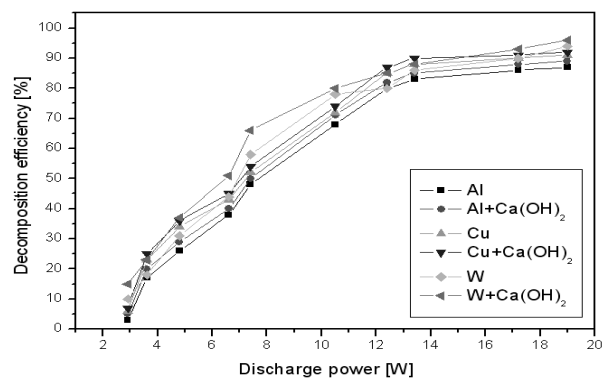
4.1.4 전극의 재질에 따른 영향

[Figure 4.4]는 수산화칼슘(Ca(OH)₂)촉매 반응기 및 연면방전 반응기를 이용한 유해가스 분해실험으로 [Figure 3.4]와 [Figure 3.5]에서 보는 바와 같이 플라즈마에 의한 가스분해 실험 장치를 설치한 후 300ppm의 초기농도와 200ml/min의 유량, 10kHz의 주파수 그리고 N₂를 기준가스로 하여 실험을 하였다. 이때 전극재질 (electrode material)을 텅스텐(W), 구리(Cu), 알루미늄(Al)을 사용하였을 때 방전전력에 대한 SO₂가스의 분해제거율을 나타낸 것이다.

실험결과를 전극재질을 텅스텐(W)으로 사용하였을 때 가장 높은 분해제거율을 나타내었다.

그리고 전 단계에 수산화칼슘(Ca(OH)₂)촉매 반응기를 첨가한 실험 시는 분해제거율이 조금씩 더 높게 나타났다.

이것은 전극재질의 전기저항이 높을수록 전극의 온도가 높아지므로 이온방전 즉, 플라즈마가 발생하기 쉽고 용점이 낮을수록 전극의 오염도가 커져서 다른 물질이 전극표면에 침적되어 전극의 성능이 저하되기 때문이다.[18]



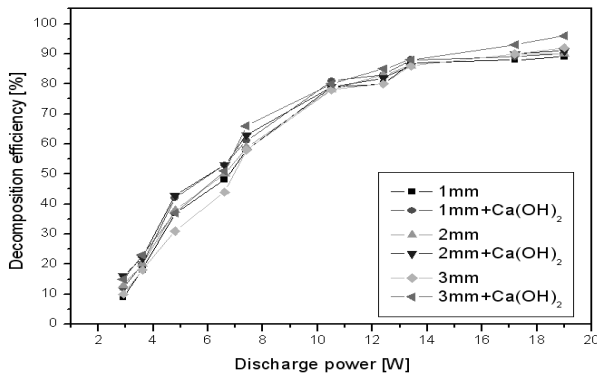
[Figure 4.4] Effect of electrode material on decomposition efficiency of SO₂ by SPCP reactor with Ca(OH)₂ catalysis (CoSO₂ : 300ppm, flow rate : 200ml/min, frequency : 10kHz, base gas : N₂)

4.1.5 전극의 굵기에 의한 영향

[Figure 4.5]는 수산화칼슘(Ca(OH)₂)촉매 반응기 및 연면방전 반응기를 이용한 유해가스 분해실험으로 [Figure 3.4]와 [Figure 3.5]에서 보는 바와 같이 플라즈마에 의한 가스분해 실험 장치를 설치한 후 300ppm의 초기농도와 200ml/min의 유량, 10kHz의 주파수 그리고 N₂를 기준가스로 하여 실험을 하였다. 이때 텅스텐(W)

전극에서 전극의 굵기(thickness of electrode material)를 1, 2, 3mm로 변화 시켰을 때 방전전력에 대한 SO₂ 가스의 분해제거율을 나타낸 것이다.

실험결과는 전극의 굵기를 3mm의 전극을 사용하였을 때 가장 높은 분해제거율을 보였다. 그리고 전 단계에 수산화칼슘(Ca(OH)₂)촉매 반응기를 첨가한 실험 시는 분해제거율이 조금씩 더 높게 나타났다. 이것은 전극의 굵기가 굵을수록 방전을 일으키는 방전면적이 증가하여 분해제거율이 증가하는 것으로 사료된다.



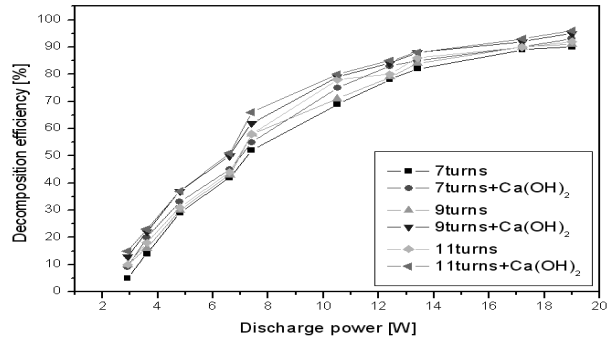
[Figure 4.5] Effect of thickness of electrode material on decomposition efficiency of SO₂ by SPCP reactor with Ca(OH)₂ catalysis (CoSO₂ : 300ppm, flow rate : 200ml/min, frequency : 10kHz, base gas : N₂, discharge electrode : W)

4.1.6 전극의 감은 횟수에 의한 영향

[Figure 4.6]은 수산화칼슘(Ca(OH)₂)촉매 반응기 및 연면방전 반응기를 이용한 유해가스 분해실험으로 [Figure 3.4]와 [Figure 3.5]에서 보는 바와 같이 플라즈마에 의한 가스분해 실험 장치를 설치한 후 300ppm의 초기농도와 200ml/min의 유량, 10kHz의 주파수 그리고 N₂를 기준가스로 하여 실험을 하였다. 이때 텅스텐(W) 전극에서 전극의 감은 횟수(number of electrode turn)를 7, 9, 11회로 변화 시켰을 때 방전전력에 대한 SO₂ 가스의 분해제거율을 나타낸 것이다.

실험결과는 전극의 감은 횟수를 11회 감았을 때 가장 높은 분해제거율을 나타내었다. 그리고 전 단계에 수산화칼슘(Ca(OH)₂)촉매반응기를 첨가한 실험 시는 분해제거율이 조금씩 더 높게 나타났다.

이것은 감은 횟수가 증가할수록 방전면적이 증가하고 코일 간격이 좁아져서 에너지가 증가하므로 코일의 주위에 플라즈마의 발생이 증가하기 때문으로 사료되며 이것은 Oda 등[5]이 1,000ppm의 트리클로로에틸렌 분해에서 21과 38회로 감은 횟수를 변화시켜 분해제거율을 구한 연구에서도 확인할 수 있었다.

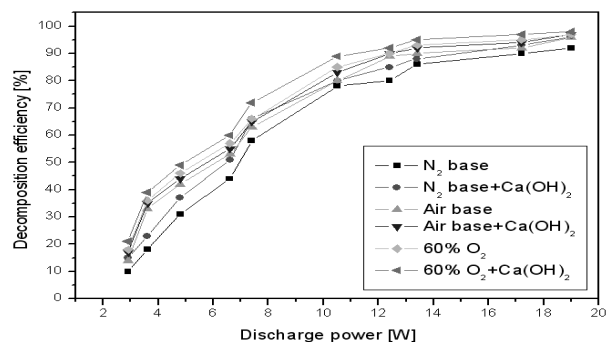


[Figure 4.6] Effect of number of electrode turn on decomposition efficiency of SO by SPCP reactor with Ca(OH)₂ catalysis (CoSO₂ : 300ppm, flow rate : 200 ml/min, frequency : 10kHz, base gas : N₂, discharge electrode : W)

4.1.7 기준가스 변화에 따른 영향

[Figure 4.7]은 수산화칼슘(Ca(OH)₂)촉매 반응기 및 연면방전 반응기를 이용한 유해가스 분해실험으로 [Figure 3.4]와 [Figure 3.5]에서 보는 바와 같이 플라즈마에 의한 가스분해 실험 장치를 설치한 후 300ppm의 초기 농도와 200ml/min의 유량, 10kHz의 주파수로 하여 실험을 하였다. 이때 텅스텐(W)전극에서 기준가스 N₂,공기와 60vol.% 산소(O₂),75vol.%산소(O₂)로 변화시켰을 때 방전전력에 대한 SO₂가스의 분해제거율을 나타낸 것이다.

실험결과는 텅스텐(W)전극에서 60vol.% 산소(O₂)일 때 가장 높은 분해제거율을 나타냈으며, 다음으로 공기 기준가스 및 N₂기준가스의 순서로 SO₂가스의 분해제거율이 감소하였다. 여기서 O₂를 첨가하였을 때 분해율이 높은 것은 O• Free Radical이온이 식 2-33에 의하여 활성화 됐기 때문으로 사료된다. 그리고 전 단계에 수산화칼슘(Ca(OH)₂)촉매 반응기를 첨가한 실험 시는 분해제거율이 조금씩 더 높게 나타났다.

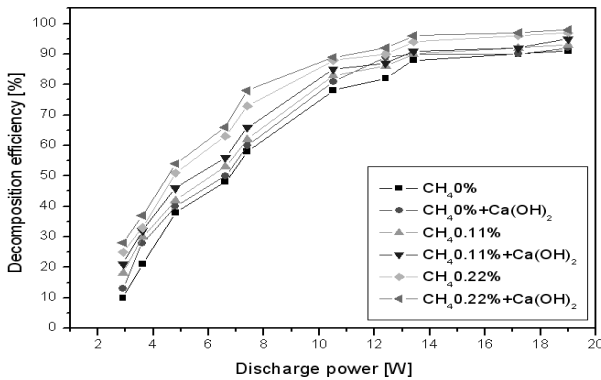


[Figure 4.7] Effect of base on decomposition efficiency of SO₂ by SPCP reactor with Ca(OH)₂ catalysis (CoSO₂ : 300ppm, flow rate : 200ml/min, frequency : 10kHz, discharge electrode : W)

4.1.8 메탄가스 첨가에 의한 영향

[Figure 4.8]은 수산화칼슘(Ca(OH)₂)촉매 반응기 및 연면방전 반응기를 이용한 유해가스 분해실험으로 [Figure 3.4]와 [Figure 3.5]에서 보는 바와 같이 플라즈마에 의한 가스분해 실험 장치를 설치한 후 300ppm의 초기농도와 200ml/min의 유량, 10kHz의 주파수 그리고 N₂를 기준가스로 하여 실험을 하였다. 이때 분해제거율을 높이기 위하여 메탄(CH₄)을 0.00, 0.11, 0.22 vol.%로 첨가 하면서 방전전력에 대한 SO₂가스의 분해제거율을 나타낸 것이다. 실험결과는 메탄(CH₄)을 0.22vol.%로 첨가 사용하였을 때 가장 높은 분해제거율을 나타내었다.

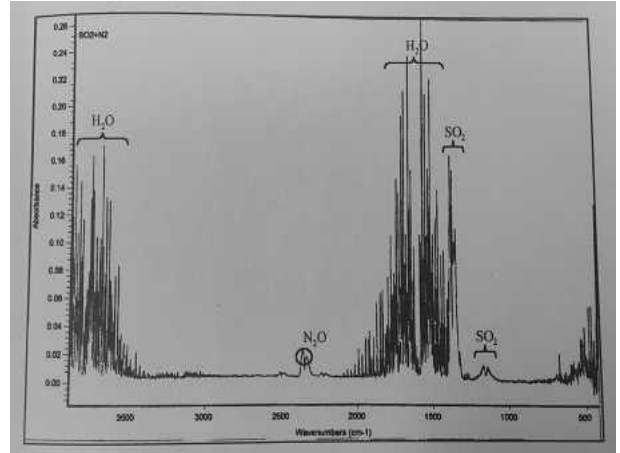
메탄을 첨가한 양이 커질수록 분해제거율이 증가하여 15.4~19.0W의 높은 전력에서는 99%의 분해제거율을 얻을 수 있었다. 그리고 전 단계에 수산화칼슘(Ca(OH)₂)촉매 반응기를 첨가한 실험 시는 분해제거율이 조금씩 더 높게 나타났다.



[Figure 4.8] Effect of additive CH₄ on decomposition efficiency of SO₂ by SPCP reactor with Ca(OH)₂ catalysis (CoSO₂ : 300ppm, flow rate : 200ml/min, frequency : 10kHz, base gas : N₂, discharge electrode : W)

4.1.9 FT-IR 스펙트럼

[Figure 4.9]는 기준가스로 N₂를 이용하여 초기농도 300ppm SO₂가스를 200ml/min의 유량으로 방전시켰을 때 SO₂의 분해율이 90% 일 때의 FT-IR 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다. 1,136과 1,360.9cm⁻¹에서 SO₂의 비대칭 신축 진동을 확인하였고 N₂O와 H₂O(g)를 확인하였다. 분해 생성물에 미분해 SO₂가스, N₂및 O• 라디칼에 의한 약간의 N₂O가 나타나고 있었다. 이것은 강현춘[26]의 연구결과와 일치하고 있다.



[Figure 4.9] Typical FT-IR spectrum for treatment of SO₂ and N₂ (CoSO₂:300ppm,Flow rate: 200ml/min, Discharge power: 10kHz)

4.2 황산화물의 인체에 미치는 영향

산업체의 보건위생 측면에서 작업장의 작업환경은 안전 경영에 중요한 이슈이다. 모 산업체에서 발생한 유해물질인 실란가스, 솔벤트 유출로 인한 근로자의 근로손실은 이미 이는 바와 같이 경영손실의 주요 요인이라 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 유해물질중 하나인 황산화물을 제거하는 연구를 하였다. 황산화물은 연료의 연소에 의하여 대부분이 SO₂가 되어 대기 중에 배출되고 일부는 식(2-3)과 같이 연소하여 SO₃로 배출된다. 이것은 수분과 식(2-4)과 같이 반응하여 H₂SO₄가 되어 산성비의 요인이 되는 물질이다.[19].

이에 관한 연구로는 우인성등[20]의 공기청정기에 응용한 이산화티탄코팅과 CaO첨가에 의한 황산화물 제거에 관한 연구를 하였고, 타오다 히로시[21]는 광촉매에 의한 산분해성 물질인 VOCS, NOx, SOx 제거에도 응용할 수 있다고 하였다.

제 5 장 결 론

본 논문은 특수 설계된 촉매 반응기와 연면방전 반응기를 방전시켜 발생하는 플라즈마에 의하여 Ca(OH)₂, CaO, TiO₂촉매를 사용하여 유해가스인 SO₂ 가스를 농도, 유량, 주파수, 체류시간, 전극종류 및 촉매 등을 변화시켜 분해제거 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 촉매의 영향은 $\text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{CaO} > \text{TiO}_2$ 순서였고, 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 촉매 반응기와 연면방전 반응기에 의한 유해가스의 분해실험에서 10kHz의 주파수에서 96%의 분해제거율을 보였다. 20kHz 이상의 고전압에서 주파수가 커질수록 기준가스의 전도성이 증가하여 연면을 따라 전류가 부분적으로 흐르기 때문에 분해제거율이 감소하였다.
2. 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 촉매 반응기에 의한 연면방전 반응기 전극에 의한 분해제거율은 텅스텐 전극을 사용한 경우 가장 높은 분해제거율을 나타내었고, 구리, 알루미늄 전극의 순서로 분해제거율이 낮아졌다. 방전 전극 굵기에 대한 영향은 전극의 두께가 굵을수록 증가하였으며 전극의 감은 횟수에 대한 영향은 전극의 감은 횟수가 증가할수록 분해제거율이 높아졌다.
3. 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 촉매 반응기와 연면방전 반응기에 의한 유해가스의 분해제거율은 농도 300ppm, 주파수 10kHz, 분해전력 20W일 때, SO_2 의 분해 제거율은 96.0%로 연면방전 반응기만 사용했을 때의 92.0%보다 높았고, 농도에 대한 영향은 100ppm일 때 98.0%로 가장 높은 분해제거율을 나타냈다.
4. 실제 배기가스로 맞추기 위한 첨가물질의 영향은 메탄(CH_4)을 첨가할수록 메탄가스 분자의 플라즈마 반응에 의하여 H이온의 Free Radical이 활성화 효과에 의하여 분해제거율은 증가하였고, 산소의 농도가 높을수록 증가하였다.

6. References

- [1] T. takahashi, K. Tada, and T. Oda, (1997) "Atmospheric Pressure Discharge Plasma Decomposition for Gaseous Air Contaminants-Trichloroethylene", 靜電氣學會講演論文集, 15a, B4, pp. 11-14.
- [2] Senichi Masuda, Hidyuki Nakao, (1990) "Control of NOx by positive and negative Pulsed Corona Discharges", IEEE Transaction on Industry Application, VOL. 26, NO. 2, pp. 374-383.
- [3] A. Mizuno, Y. Yamazaki, H. Ito, and H. Yoshida, "ac Energized Ferroelectric Pellet Bed Gas Cleaner", IEEE Trans. Ind. App. 28(3), pp. 535-540, 1992.
- [4] G. Dinelli, L. Civitano, and M. Rea, (1990) "Industrial Experiments on pulse corona simultaneous removal of NOx and SOx", IEEE Trans. Ind. pp. 535-541.
- [5] K. Shimizu and T. Oda, (1997) "NOx Treatment Using Non-Thermal Plasma Catalyst and Addition of Hydrocarbons", Proc. of NEDO Symp, on Non-Thermal Discharge Plasma Technology for Air Pollution Control, pp. 122-131.
- [6] park seong kuk, (2008) "Reduction and decomposition of hazardous NOx and SOx pollutants by discharging plasma with Titanium Oxide", Incheon University, pp. 50-80.
- [7] H.Chang, (1995), "Korea Society for Atmospheric Environment", pp.164-166.
- [8] Lim Chun Won, (2005) "SO₂ Absorption Studies in Hollow Fiber Membrane", The membrane society of Korea, pp.177-180.
- [9] Lee Hwanseok, (2000) "A Study on the Removal of SOx by Vacuum Ultraviolet", Kwangwoon University, 62page.
- [10] Jong Hyeon Jung, (2003) "Simultaneous Removal of SO₂ and NOx by the Absorbent from Coal Fly Ash", J. of the Korean institute of chemical engineers) vol.41. No. 3, pp.403-409.
- [11] Young Sun Mok, (1998) "Characteristics of the Reduction of Nitrogen Oxides and Sulfur Oxide by Streamer Corona Discharge", Journal of Korean Society of Environmental Vol. 20. No. 6. pp. 791-799.
- [12] Oh Piljeong, (1998) "A Study on the Simultaneous Removal of SOx/NOx Using Catalytic Ceramic Filters", Korea Society for Atmospheric Environment, pp.153-156.
- [13] B.Y.Lee, (2004), Kyunghee University ph.D, 245page.
- [14] D.H.Lee, (2009) , Catholic university of DARGU, 100page.
- [15] K. Fujii, M. Higashi, and N. Suzuki, (1993) "Simultaneous removal of NOx, COx, SOx and soot in diesel engine exhaust", NATO ASI Series, G34, Part B, pp. 257-280.
- [16] Jeong Keun Lee, (2011) "Characteristics of Hydrogen Sulfide Removal by a Catalyst-assisted Plasma System" Hanseo University, 42page.
- [17] Bae Yeonpil, (2008) "A study on the SOx removal efficiency on the shape of mixing enhancement in the Duct Sorbent Injection process" Hoseo University, 98page.
- [18] Hyun Choon Kang , "Decomposition of hazardous pollutants by discharge plasma", grade of

Myongji University(1998).

[19] Lim jea bin, Environment caemistry , dongwhwa press, 2006.

[20] Insung Woo, Geonduk Lee, Myungwhan Hwang, Hongju Lee "A Study on the removing of conta

minants by TiO₂ coating and CaO additive", Journal of the Korea Safty Management & Science, Vol.15, No.3.(2013).

[21] Taoda Hiroshi, "Phoyt Aboun Caterlyst story", Chonnam National University, 2004.

저 자 소 개

김 다 영



인천대학교 안전공학과 수석 졸업
현재 삼성디스플레이 근무
관심분야 : 화학공장 위험성평가
작업환경등

주소 : 인천광역시 연수구 송도동 12-1 인천대학교 안전공학과

황 명 환



니혼대학교 전기공학과 공학박사
현재 인천대학교 안전공학과 교수
관심분야 전기안전, 정전기장재해 등

주소 : 인천광역시 연수구 송도동 12-1 인천대학교 안전공학과

우 인 성



명지대학교 화공과공학박사
현재 인천대학교 안전공학과 교수. 관심분야: 환경안전, 방화, 방폭 등.

주소 : 인천광역시 연수구 송도동 12-1 인천대학교 안전공학과