

펄스 코로나 방전 공정에서 SO_x/NO_x 제거 효율 및 입자 특성 분석

김성민, 김동주, 김교선
강원대학교 공과대학 화학공학과

Analysis on SO_x/NO_x Removal Efficiencies and Particle Characteristics in Pulsed Corona Discharge Process

Sung-Min Kim, Dong-Joo Kim, Kyo-Seon Kim
Department of Chemical Engineering, Kangwon National University
Chuncheon, Kangwon-Do, Korea

서론

펄스 코로나 공정을 이용한 탈질 공법은 대기압 조건에서 플라즈마 방전 화학반응을 일으켜 석탄 화력발전소, 자동차, 제철소, 소각로, 제지공장 등에서 다량으로 배출되는 배연가스에 포함된 SO₂ 및 NO_x를 제거하는 기술이다. 최근 환경오염문제가 세계적인 관심사로 대두됨에 따라 오염물 저감에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 특히 NO_x는 SO₂와 함께 대기오염 및 산성비의 주된 원인으로 작용하고 있어 배출허용기준이 점점 더 강화되고 있다. 따라서 경제성 및 에너지 효율성을 고려한 오염물 제거장치 개발 및 설치가 요구되며 최근에는 탈황 및 탈질 공정으로서 경제적이고 고효율적인 저온 플라즈마를 이용하는 연구가 활발히 진행되고 있다[1-8].

코로나 방전 공정은 저압 플라즈마를 이용한 전기적 방전 공정에 속하며 전기 집진기에 이미 사용되어온 방법으로서 코로나 방전에 대한 기술이 많이 축적된 상태이며 다른 전기방전 기술에 비해 대기 유해 가스 처리에 먼저 적용되고 있어 현재 탈황 및 탈질 공정으로 활발한 연구가 진행되고 있다. 코로나 방전 공정은 1) 기존의 공정과는 달리 건식 공정으로서 폐수처리와 같은 2차 처리 공정이 필요가 없고 2) SO_x/NO_x 제거에 사용될 경우 초안/유안비료와 같은 부산물이 생성되며 3) 설치면적 및 초기 투자비용이 적어 기존 산업설비에 연결설치가 용이하다는 장점을 가지고 있어 실용성이 클 것으로 기대되고 있다. 또한 탈황이나 탈질 이외에도 휘발성 유기물(VOC), 악취, 다이옥신, 프레온 등의 여러 유해가스의 처리 및 하나의 시스템에서 동시에 처리할 수도 있다는 장점이 있다 [1-12].

코로나 방전 공정은 대기압 상태에서 전극에 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 연구에 의하면 코로나 방전의 에너지 효율성을 높이기 위해 두 전극에 고전압을 펄스 상승시간이 극히 빠르고(100-500 ns) 펄스 폭이 좁은(1 μs 이하) 펄스 형태로 인가하여 저온 플라즈마를 발생시키고 있다[1-4].

본 연구에서는 펄스 코로나 방전 공정 시 공정 변수 변화에 따른 SO_x/NO_x 제거 효율과 반응기내에 생성된 입자상 물질들의 입자특성을 실험적으로 분석하였다.

실험 방법 및 내용

펄스 코로나 방전 반응기에서 탈질 및 탈황 연구를 위해서 사용한 실험장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 실험장치는 반응물의 주입 및 제어부, 반응기, 전력공급 및 제어부 그리고 반응 부산물 측정부로 이루어져 있다. SO_x/NO_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 공급되

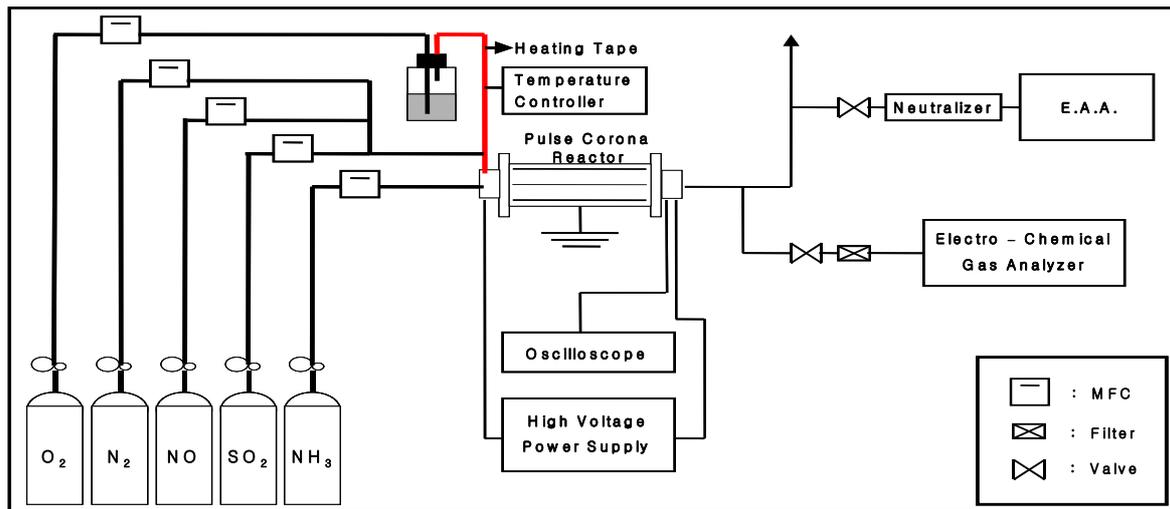


Fig. 1. Schematic diagram of experimental set up.

는 NH₃가 반응기내로 공급되기 전에 다른 기체들과 반응하는 것을 방지하기 위해서 NH₃ 공급선을 다른 기체들의 공급선과 분리하였다. 반응기로 공급되는 각각의 가스 유량은 MFC(Mass Flow Controller, 미국, Tyran, model FC-280S)를 사용하여 조절하였다.

SO_x/NO_x 제거를 위해 본 연구에서 사용한 펄스 코로나 방전 반응기는 cylinder-wire 형으로써 실린더 내경은 5cm이고 길이는 38cm이며, 반응기의 재질은 Pyrex이다. 펄스 코로나 발생 전극은 반응기 중간에 설치된 stainless wire (직경 0.5mm)이며, 접지극은 반응기 내벽에 stainless sieve로 설치하였다. 접지전극은 1mm인 원통이며 길이는 30cm이다.

반응기내에 코로나를 발생시키기 위해 고전압 발생기를 사용하였다. 실험 동안에 코로나 발생 전극에 공급되는 전압의 크기와 주파수는 오실로스코프(Tektronix TDS 220)를 사용하여 측정하였다. 코로나 방전 후 NO_x/SO_x의 농도 변화를 측정하기 위해 반응기 배출구에 Electro-Chemical Gas Analyzer(Digitron, GreenLine MK II)을 설치하여 측정하였다. 반응기 내에서 생성된 입자상 물질을 효과적으로 백필터나 전기집진기 등을 사용하여 제거, 혹은 회수하기 위해서는 입자특성에 대한 정보가 필요하다. 반응기 내에서 생성된 입자들의 크기 분포를 측정하기 위해 반응기 배출구에 EAA(Electrical Aerosol size Analyzer, 미국 TSI사, 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 희석장치를 사용하여 문제점을 극복하였다. 희석장치에 공급되는 공기량은 MFC를 사용하여 조절하였다.

결과 및 고찰

펄스 코로나 방전 공정에서 SO₂/NO 제거 효율 및 미립자 성장을 분석하기 위해서

기체의 체류시간, pulse frequency, 인가 전압, 가스조성 등을 변화시켰다.

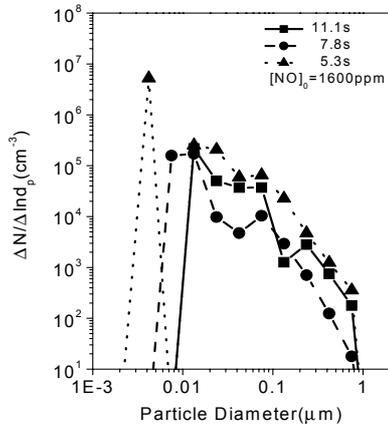


Fig. 2. The change of measured particle size distribution for various residence time ($[\text{NO}]_0=1600\text{ppm}$, $[\text{H}_2\text{O}]_0=1\%$, input voltage=50kV).

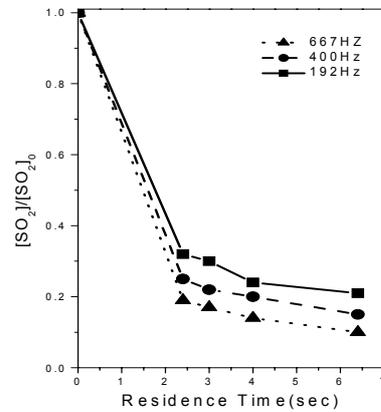


Fig. 3. SO_2 removal efficiencies for various pulse frequency as a function of residence time ($\text{NH}_3/\text{SO}_2=2$, applied voltage=38kV).

Fig. 2에는 기체의 체류시간 변화에 따른 입자크기 분포 특성을 나타냈다. 초기 NO 농도는 1600 ppm, 수분은 1%, 인가 전압은 50kV로 공급하였으며, 체류시간은 5.3, 7.8, 11.1 sec로 변화시켰다. 반응기 내 체류 시간이 7.8 sec 이후부터는 입자생성의 영향은 감소하고 입자충돌에 의해 입자들이 성장하게 되므로 입자들의 크기 분포가 bimodal에서 unimodal 하게 변화하고 있다. 체류시간이 증가함에 따라 NO가 제거된 후 새로운 입자 생성은 감소하고 생성된 입자들이 더 오랫동안 입자들과 충돌에 의해 성장하여 입자들의 크기는 증가하고 있다.

Fig. 3에는 펄스 주파수 변화에 따른 SO_2 제거율을 기체의 체류시간 변화에 따라 나타냈다. NH_3 와 SO_2 의 조성비가 2:1, 인가 전압은 38kV로 하였으며 체류시간은 2.4, 3, 4, 6.4 sec로 변화시켰다. 체류 시간이 증가함에 따라 반응기내에서 SO_2 의 반응 시간이 증가하여 SO_2 제거 효율이 증가하고 있다. 펄스 주파수가 증가함에 따라 단위시간당 방전되는 시간이 길어지고 균일하게 방전되는 영역이 증가하여 SO_2 제거율이 증가하고 있다.

결론

펄스 코로나 반응기를 이용하여 공정 변수 변화에 따른 SO_2/NO 제거 특성을 실험적으로 분석하였고, 암모니아의 첨가에 따른 입자상 물질의 크기 분포의 특성을 분석하였다. 공정 변수의 영향을 알아보기 위해 체류시간, SO_2/NO 공급농도, 인가 전압, pulse frequency, 수분의 농도, NH_3 농도, 방전극의 두께 등을 변화시켰다.

초기에 공급된 NO의 농도가 감소함에 따라, NO의 제거율은 증가하였고 방전극의 두께가 증가할수록 NO의 제거율은 증가하였다. 또한 체류시간이 증가하고 펄스 주파수가 증가할수록 SO_2 의 제거율은 증가하였다. 펄스 코로나 방전 시 생성된 입자들의 크기 분포는 기체의 체류시간이 증가하거나 인가 전압이 증가할수록 생성된 입자들의 양과 크기 분포도가 증가하였다.

참고문헌

1. Chang, J. S., Lawless, P. A. and Yamamoto, T. : *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **19**, 1102 (1991).
2. Masuda, S. and Nakao, H. : *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, **26(2)**, 374 (1990).
3. Masuda, S. and Hosokawa, S. : *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, **29**, 4 (1993).
4. Penetrante, B. M., Hsiao, M. C., Merrite, B. T., Vogtlin, G. E. and Wallman, P. H. : *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **23**, 679 (1995).
5. Urashima, K., Chang, J. S. and Ito, T. : *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, **33(4)**, 879 (1997).
6. Urashima, K., Chang, J. S. and Pak, J. Y. : *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, **34(5)**, 934 (1998).
7. Amirov, R. H., Chae, J. O., Dessiaterik, Y. N., Filimonova, E. A. and Zhelezniak, M. B. : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 3521 (1998).
8. Lowke, J. J. and Morrow, R. : *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **23(4)**, 661 (1995).
9. Mok, Y. S. and Ham, S. W. : *Chem. Engng. Sci.*, **53(9)**, 1667 (1998).
10. Mok, Y. S., Ham, S. W. and Nam, I. S. : *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **26(5)**, 1556 (1998).
11. Kim, D.-J., Choi, Y.-R. and Kim, K.-S. ; *Plasma Chem. Plasma Process*, 21(4), 625(2001).
12. Kim, K.-S. and Kim, D.-J. ; *Aerosol Sic. & Technol.*, 36, 178 (2002).
13. Kim, D. J., Kim, K-S. : *IEEE Trans. Plasma Sci.*, submitted (2002).