

저온 플라즈마 공정에 의한 효율적인 탈황 탈질 공정 연구

김 성 민, 김 교 선*

강원대학교 공과대학 화학공학과
(kkyoseon@kangwon.ac.kr*)A Study on Efficient Desulfurization and Denitrification Process
by Low Temperature Plasma Process

Sung-Min Kim, Kyo-Seon Kim*

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University
(kkyoseon@kangwon.ac.kr*)서론

최근 선진국을 중심으로 환경규제가 크게 강화되면서 환경산업이 21세기의 최대 고부가가치 산업으로 떠오르고 있다. 특히 환경산업은 다른 산업분야와의 연관성이 커 환경산업에서의 경쟁력이 세계경제질서에 직접적인 영향을 줄 정도가 되었다. 코로나 방전 공정에 의한 탈황·탈질 기술은 짧은 연구 개발기간에도 불구하고 SO_x, NO_x 같은 대기 오염 물질을 동시에 처리할 수 있는 장점 외에 기존의 여러 방법들의 기술적, 경제적, 환경오염의 문제점을 보완해 줄 수 있는 기술로 평가되고 있다. 대기 중 배출되는 오염원을 저감시키기 위해서는 장기적인 차원에서 오염물 제거장치의 개발 및 설치가 요구되는데 최근에는 펄스 코로나 방전 공정을 대기 오염물을 제거하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.[1-7]

코로나 방전이란 가는 선의 와이어에서 보라색의 밝은 빛이 나가면서 미극의 전류가 전극사이를 흐르는데 이 경우 공기가 국부적으로 이온화되어 방전되는 현상을 의미한다. 코로나 방전은 형태에 따라 Pulsed Corona Discharge, Packed Bed Corona Discharge, Surface Corona Discharge, Dielectric Barrier Corona Discharge로 나눌 수 있다. Pulsed Corona Discharge는 선-평판(Wire-Plate), 선-원통(Wire-Cylinder) 전극계에 매우 짧은 고전압 펄스를 인가하여 고 에너지 전자 및 radical이 짧은 시간동안 존재하는 플라즈마 상태를 형성하여 다양한 가스상 오염물질을 제거하는 기술로서 매우 유망한 방전 기술 중의 하나로 평가되고 있다. 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[9-10].

본 연구에서는 첨가제의 영향을 고려하여 펄스 코로나 방전에 의해 SO_x 및 NO_x를 제거하기 위한 연구를 이론적/실험적으로 수행하였다.

실험방법

탈황 및 탈질 연구를 위해 사용한 실험장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 실험장치는 반응물질의 주입 및 제어부, 반응기, 전력공급 및 제어부로 이루어져 있다. 탈황 및 탈질 실험에 수분의 영향을 고려하기 위해 일정량의 수분을 bubbler를 사용하여 질소가스에 포화시켜 반응기 내로 공급하였다. 질소가스에 포화된 수분이 반응기내로 공급되기 전에 응축되는 것을 방지하기 위해 heating tape를 사용하여 가스의 온도를 일정하게 유지시켰다. NH₃가 반응기내로 공급되기 전에 다른 기체와 반응하는 것을 막기 위해 NH₃ 공급선을 다른 기체 공급선과 분리하였다. 반응기로 공급되는 각각의 가스 유량은

MFC(Mass Flow Controller, 미국, MKS, Type 1179)를 사용하여 조절하였다.

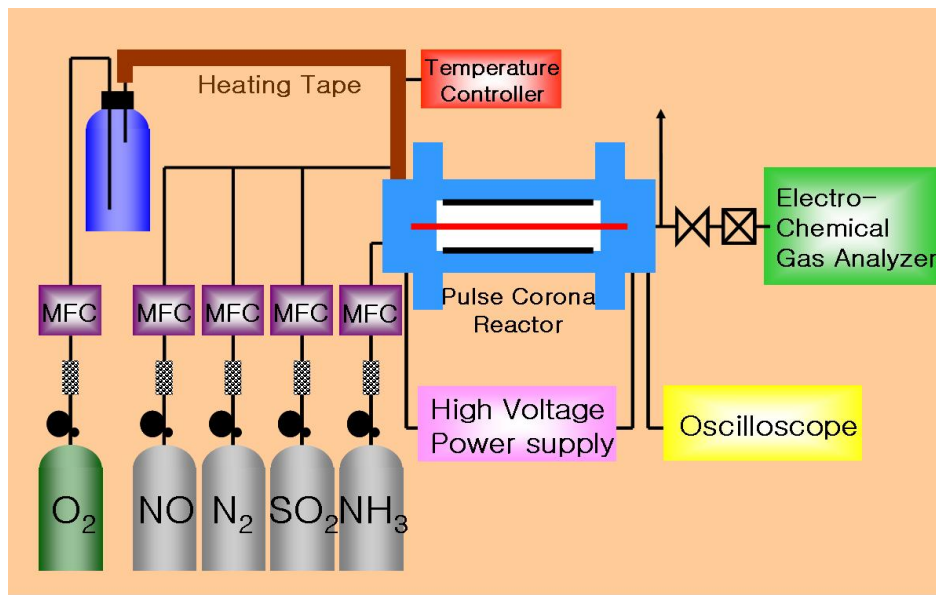


Fig. 1. Schematic diagram of experimental set up.

NO, SO₂ 제거를 위해 본 연구에서 사용한 펄스 코로나 방전 반응기는 Fig. 2에서와 같이 cylinder-wire 형으로서 실린더 내경은 5cm이고 길이는 38cm이며 재질은 Pyrex이다 [6,7]. 코로나 발생 전극은 반응기 중간에 설치된 스텐레스 와이어(직경 0.5mm)이며, 접지극은 반응기 내벽에 스텐레스로 체(sieve)와 같은 형태로 설치하였다. 접지전극은 두께가 1mm인 원통이며 길이가 30cm이다.

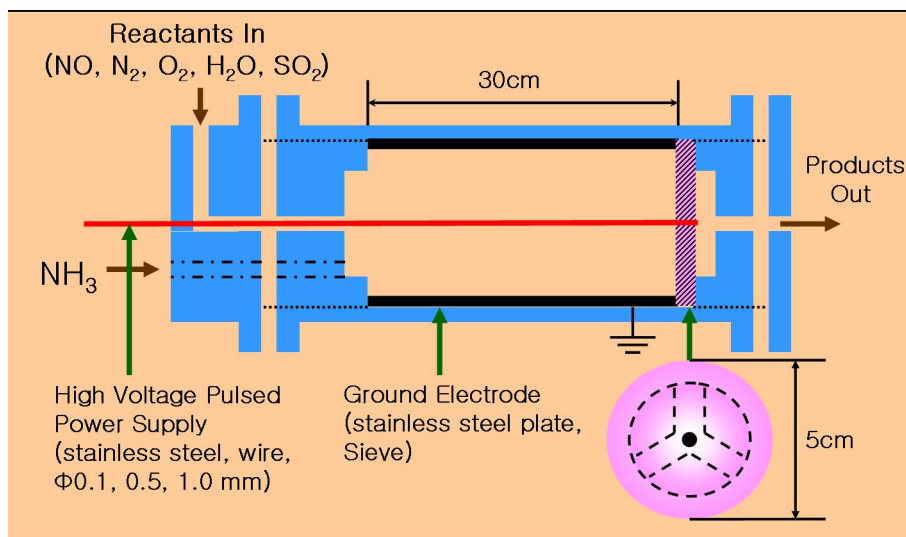


Fig. 2. Schematic of pulsed corona discharge reactor.

반응기내에 코로나를 발생시키기 위해 고전압발생기를 사용하였다. 실험 동안에 코로나 발생 전극에 공급되는 전압의 크기와 주파수는 오실로스코프(Tektronix TDS 220)를 사용하여 측정하였다. 반응기내 코로나 발생 전극에 가해지는 펄스는 유도코일에 유도되는 펄스를 오실로스코프로 관찰하였다.

코로나 방전 후 NO_x 및 SO_2 의 농도 변화를 측정하기 위해 반응기 배출구에 Electro-Chemical Gas Analyzer(Digitron, GreenLine MK II)을 설치하여 측정하였다. 코로나 방전 반응기 내에서 생성된 입자상 물질은 배출구에 연결된 필터를 설치하여 제거 및 포집하였다.

결과 및 토론

펄스 코로나 방전 공정에서 SO_2 전환율과 효율적인 공정을 분석하기 위해서 기체의 Residence time, Pulse frequency, Applied voltage 등을 변화시켰다.

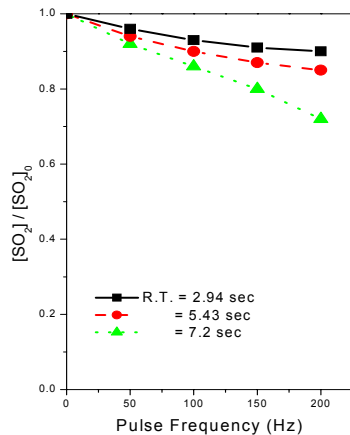


Fig. 3 SO_2 removal efficiencies for various Residence times as a function of pulse frequency ($[\text{SO}_2]_0=800\text{ppm}$, Applied voltage=50kv).

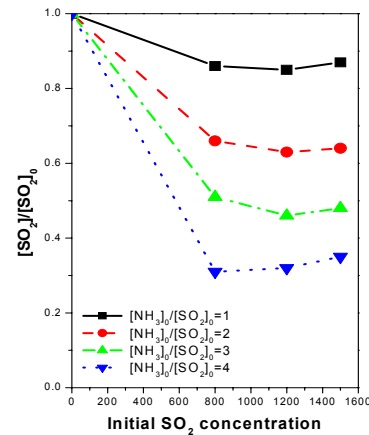


Fig. 4 SO_2 removal efficiencies for various Molar ratio ($\text{NH}_3:\text{SO}_2$) as a function of Initial SO_2 concentrations (Residence time=7.2s).

Fig. 3은 반응기로 인가되는 전압의 펄스 주파수 변화가 SO_2 제거에 미치는 영향을 나타내었다. 반응기로 인가되는 전압을 50kV로, 초기 SO_2 농도는 800ppm으로, 펄스 주파수는 50, 100, 150, 200Hz로 변화시키면서 체류 시간 변화에 따른 SO_2 제거 특성을 알아보았다. 펄스 주파수가 증가할수록 SO_2 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 SO_2 가 반응하는 시간이 증가하여 SO_2 제거 효율이 증가하는 것으로 사료된다.

Fig. 4는 암모니아 첨가에 따른 $\text{NH}_3:\text{SO}_2$ 초기 공급 농도비율의 변화가 SO_2 제거에 미치는 영향을 나타내었다. 방전을 일으키지 않고 체류시간을 7.2초로 하였을 때의 SO_2 제거율을 알아보았다. $\text{NH}_3:\text{SO}_2$ 초기 공급 농도비율은 1:1, 2:1, 3:1, 4:1로 변화시켰다. $\text{NH}_3:\text{SO}_2$ 초기 공급 농도비율이 증가할수록 SO_2 제거율이 크게 증가하는 것으로 나타났다. 이는 NH_3 가 방전없이도 SO_2 와 크게 반응하여 다량의 암모늄염을 생성하기 때문이다. 따라서 $\text{NH}_3:\text{SO}_2$ 초기 공급 농도비율을 증가시키면 더욱 많은 SO_2 의 제거 효율을 얻을 수 있다고 사료된다.

감사

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

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.*, in press (March, 2002).
13. Kim, D. J., Kim, K. S. : *IEEE Trans. Plasma Sci.*, submitted (2002).