

플라즈마 방전에 의한 SO_x, NO_x의 분해

Decomposition of SO_x, NO_x by Plasma Discharge

우 인 성* · 강 현 춘**

In-Sung Woo · Hyun-Choon Kang

(1998년 9월 2일 접수, 1998년 12월 3일 채택)

ABSTRACT

In this study, SO₂ and NO₂ reduction have been investigated by using coil type plasma reactor. The experiments have been carried out changing discharge power, gas flow rate, frequency and electrode style to obtain the decomposition rate. Decomposition rates of SO₂ and NO₂ were obtained 20~98% at gas flow rate 100ml/min~1,000ml/min and discharge power 5~25w respectively.

The energy efficiency is very good at the high frequency power. The decomposition rate of SO₂ for 5kHz power supply is only 90%, but for 10kHz power supply is very high, more than 98% for 15w. The decomposition rate is increasing according to the residence time or the power consumption of the discharge. About 15W discharge power for 17cm³ reactor is necessary to obtain the decomposition rate of SO₂ and NO₂ of more than 85% or 98%. From these experiments, the consumption power of the decomposition rate of 98% in 300ppm NO₂ gas in nitrogen gas proved to be 18W and 300ppm SO₂ gas to be 15w.

1. 서 론

산업의 발달로 인한 경제의 활성화와 더불어 환경에 대한 우려는 날로 더하여 가고 대기오염은 위험수준을 넘어 심각한 문제로 대두되고 있

다. 이들 대기오염물질은 주로 보일러에서 연소시 배가스 및 날로 증가하고 있는 자동차 배출가스인데 그 성분은 미연소탄화수소등의 유기휘발성물질, 일산화탄소, 황산화물 및 질소산화물 등이다¹⁻³⁾. 이러한 대기오염물질을 처리하는 방

* 인천대학교 안전공학과

** 제주산업정보대학 환경공학과

법은 촉매성분에 의한 처리⁴⁾와 흡착법등⁵⁾이 사용되어 왔으나 아직은 완전한 처리가 불가능한 실정으로 새로운 기술개발이 요구되어 왔다.

최근 몇 년전부터 국내외에서 대기오염을 원천처리하기 위한 기술로서 각광 받아온 것이 플라즈마 방전에 의한 유해가스의 분해제거기술이다. 이 기술은 전압을 교류와 직류의 고전압을 인가하여 안정한 코로나 방전을 발생시켜 이 에너지에 의하여 유해가스의 분자를 활성화분자로 여기(勵起)시켜 제거하는 기술이다⁶⁾. 이의 응용 분야는 자동차와 발전소의 연소장치에서 배출되는 유해배기가스제거⁷⁾, 오존층파괴물질인 CFC의 제거⁸⁾, 이에 상존하는 B.T.X.등 유해증기제거등^{9,10)} 폭넓게 이용할 수 있는 기술이다.

플라즈마방전기술은 종류면에서 구분하면 반응기의 형태와 전원방식에 따라 Oda 등⁸⁾은 pulsed corona방전을 이용하여 질소산화물 처리에 대한 연구를 하였고, Kawasaki 등¹¹⁾은 ferro electric packed bed corona방전을 이용하여 SO_x, NO_x등의 유해가스의 제거방법을 제시하였으며, 본 연구자등¹²⁾은 연면방전방식(surface discharge induced plasma chemical process, SPCP)에 의한 방향족화합물의 분해제거 연구를 하여 플라즈마 방전에 의한 유해가스의 분해제거의 타당성을 검토하여 왔으나 아직 저에너지에 의한 고수명 반응기 개발은 미흡한 실정으로 지속적인 기술개발이 요구되어 지고 있다.

본 연구에서는 연면방전반응기방식에 의한 플라즈마 방전기술을 이용하여 SO_x와 NO_x의 분해제거 실험을 하여 유량, 전극, 전력 등의 공정변수에 대한 유해물질의 분해제거율을 조사하여 저에너지에 의한 고효율분해 반응기의 설계인자를 검토하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

Fig. 1은 나선형 플라즈마 방전전극에 의한 황산화물의 분해제거 실험장치의 개략도를 나타 내었고 Fig. 2는 나선형으로 감은 선전극을 석영벽면에 밀착시킨 코일형 연면방전전극의 상세도를 나타낸 것이다. SPCP전극은 지지체로서 열적으로 안정한 석영관을 사용하였고 전극은 열

적, 화학적으로 안정한 직경 0.9mm의 고순도 텅스텐 전선을 사용하였다. 원통형 석영관의 내경은 13mm이고 길이는 110mm로 내부에 텅스텐 전선으로 9회 나선형으로 감아서 질소산화물 가스의 분해제거를 위한 SPCP전극으로 사용하였다. 방전에 필요한 전력은 주파수 10kHz, 전압 0~12kV의 고주파, 고전압정류기(일본TA-KASAKO사 제작)를 사용하여 실험하였다. 실험에 사용한 가스는 질소 기준 1500ppm의 SO₂, NO₂ 표준가스를 300~1,000ppm으로 유량계로 조절하여 실험하였다. 분해가스의 분석은 NO_x, SO₂분석기(Ecom-AC)와 GC를 사용하여 분석하였다. 황산화물가스의 분해시 전압과 주파수의 확인은 1000:1 전압, 전류 probe(PR30 AC/DC oscilloscope probe, 영국)를 이용하여 oscilloscope로 측정확인하였고 전력은 가스분해시 전압과 전류의 값을 곱하여 계산하였다. 또한, 전극의 영향을 알아보기 위하여 순도 99%이상의 0.9mm텅스텐선전극, 구리전극 및 Al 선전극을 사용하였다.

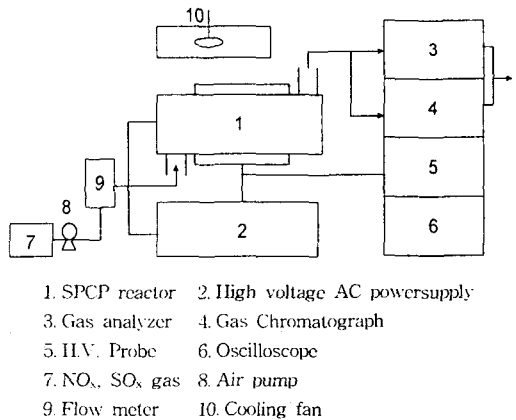


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 3은 대기공기 방전시에 NO, NO₂ 및 전체적인 NO_x(NO+NO₂)의 생성농도를 인가전압에 따라 나타낸 것이다. 공기의 유량은 500ml/m로 하여 실험할 때 방전이 일어나기 시작하는 5kV에서 13kV까지 전압을 변화시켜 이에 따른

NO_x의 생성량을 측정한 결과 450ppm NO_x까지 발생하여 NO_x가 공급되지 않는 경우에 있어서도 반응전극자체에서 NO_x가 생성됨을 알 수 있었다. 이것은 공기속의 N₂와 O₂가 SPCP방전 에너지에 의하여 NO와 NO₂로 전환된 것으로 생각되어 진다.

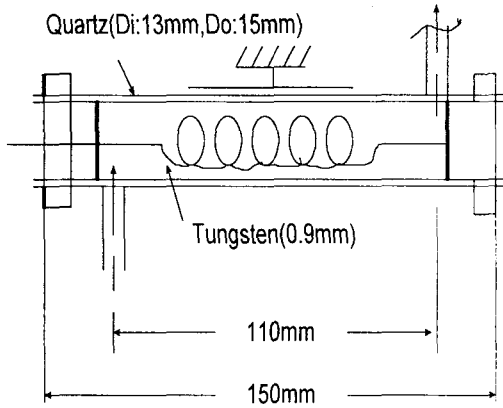


Fig. 2 Schematic diagram of discharge plasma reactor

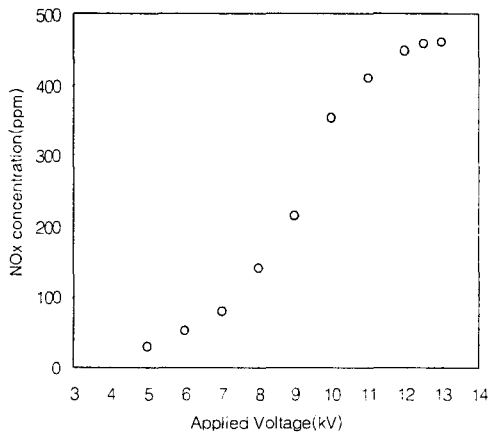


Fig. 3 NO_x generation of the air for applied voltage

Fig. 4는 유량을 100ml/min, 200ml/min, 500 ml/min 및 1,000ml/min로 변화시키면서 입력전력을 0~25W까지 변화시켰을 때 질소 기준 300 ppm SO₂ 가스의 분해제거율을 나타내었다. 여기서 입력전력에 따른 분해제거율은 4.5W에서 방전이 시작되어 분해율은 20%이고, 24W정도

의 방전에너지에서는 98%로 방전전력이 커질수록 분해율이 커지는 경향을 나타내었다.

이것은 방전전력이 커질수록 방전플라즈마 영역의 전자밀도가 높아지게 되므로 단위시간당 화학적변화를 받는 황산화물의 분자수가 증가하기 때문이다. 또한, 유량에 따른 분해율의 변화는 유량이 작을수록 분해율이 커지는 경향을 나타내었다. 이것은 유량이 작을수록 반응기내에서의 체류시간이 증가하므로 화학반응에 필요한 황산화물의 분자수가 증가하기 때문이다.

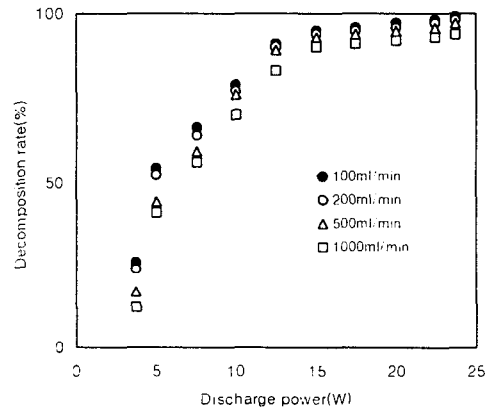


Fig. 4 Decomposition rate of SO₂ gas on discharge power for variable flow rate

Fig. 5와 6에서는 소요전력의 증가에 따른 SO₂의 분해율을 농도변화(100ppm, 300ppm, 500 ppm)와 주파수변화(5kHz, 10kHz)에 따라 나타낸 것으로 방전전력 5W부터 분해가 시작되고 분해율은 50%를 나타내었고, 15W이상에서는 98%이상의 분해율을 나타내었다. 농도에 따른 분해율은 농도가 작을수록 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 반응기의 체류시간과 방전전력이 같을 경우 황산화물의 분해되는 분자수는 일정하기 때문이다. 즉 단위시간, 단위전력당 분해량은 일정하기 때문이다.

Fig. 7은 전극의 종류에 따른 SO₂의 분해율을 나타낸 것이다. N₂ 기준 300ppm SO₂ gas를 500 ml/min의 유속으로 흐르게 하여 텅스텐(W), 구리(Cu), 알루미늄(Al) 전극을 사용하여 분해율을 구하였다. 실험결과 텅스텐 전극을 사용하였을

때 가장 높은 분해율을 나타내었으며 이것은 텅스텐 전극이 내구성, 내열성 및 내화학성이 우수하고, 방전을 일으키는 에너지가 높게 나타나기 때문으로 사료되고, 이온화 경향이 큰 경우 분해물과 화학반응을 일으키므로 방전에너지가 감소하기 때문으로 사료된다.

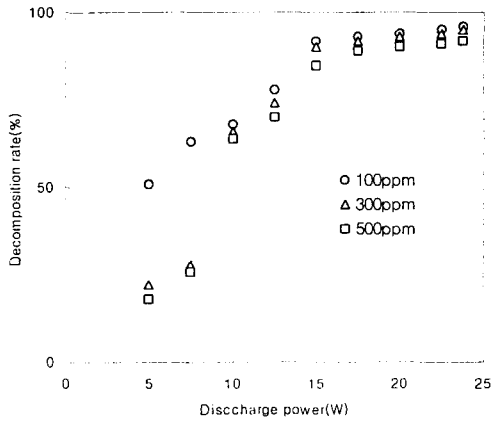


Fig. 5 Decomposition rate of SO₂ gas on variable initial concentration

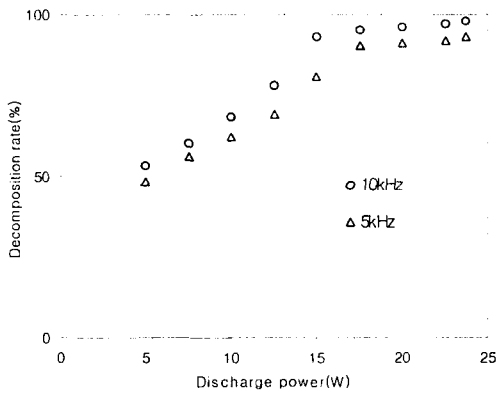


Fig. 6 Decomposition rate for different discharge power and frequencies

Fig. 8은 전극코일의 감은 횟수에 따른 분해율을 나타낸 것으로 코일의 감은 횟수가 7일때 보다 9일때 높은 분해율을 나타내었다. 이것은 전압이 증가하면 플라즈마 방전을 일으키는 에너지가 증가하여 코일의 주위에 플라즈마 방전

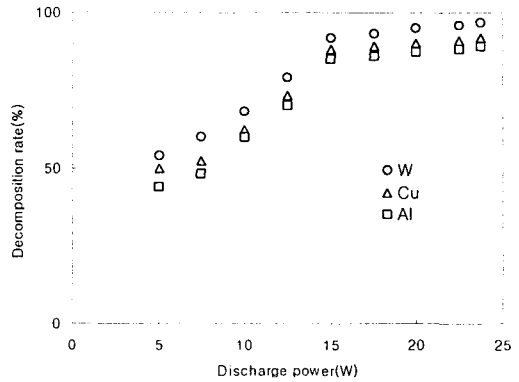


Fig. 7 Decomposition rate of SO₂ gas on variable electrode

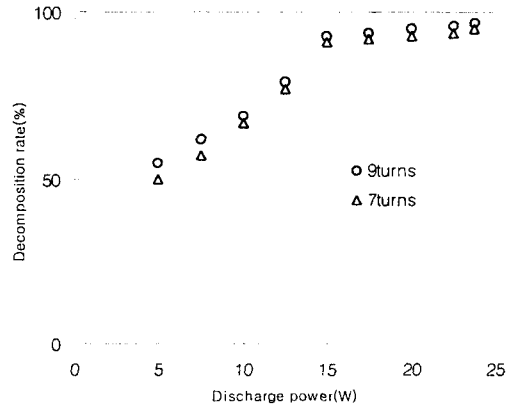


Fig. 8 Decomposition rate of SO₂ gas on variable electrode

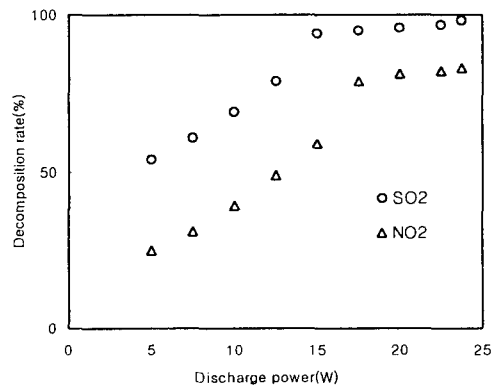


Fig. 9 Decomposition rate of SO₂ and NO₂ gas on discharge power

전력이 증가하기 때문이다.

Fig. 9는 소요전력에 따른 SO₂와 NO_x의 분해율을 비교한 것으로 300ppm SO₂와 NO_x 가스의 최고분해율은 98%, 85%이고, 방전전력은 SO₂가스의 경우 15w가 필요하고 NO_x가스의 경우 18w가 필요하다. 즉, 황산화물이 질소산화물보다 분해제거에 필요한 에너지가 훨씬 낮다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

방전 플라즈마에 의한 코일형 연면방전전극을 이용하여 SO₂와 NO_x의 분해제거실험을 한 결과 다음의 결론을 얻었다.

- 1) 유량 100ml/min~1,000ml/min, 입력전력을 0~25w로 인가했을 때 분해제거율은 20~98%이었다.
- 2) 주파수는 10kHz일 때가 5kHz일 때 보다 10%정도 높았다.
- 3) 유량 500ml/m에서 황산화물과 질소산화물의 분해율은 황산화물의 경우 방전전력 15w에서 98%의 분해제거율을 나타내었고, 질소산화물의 경우 방전전력 18w에서 85%의 분해제거율을 나타내었다. 따라서 황산화물이 질소산화물의 분해에너지보다 훨씬 낮은 에너지에서 분해되었다.

참 고 문 헌

- 1) 이봉근, 이종협, 최상준: 환경화학, 시그마프레스, 1997.
- 2) 박순웅, 김철희, "남한지역에서의 연료사용량으로 추정된 SO₂와 NO_x 배출량의 연별 변화 경향", 한국기상학회지, Vol. 31, No. 1, pp. 65~78, 1995.
- 3) D.T. Allen, K.S. Rosselot.: Pollution Prevention for Chemical Process, John Wiley

& Sons, Inc., 1997.

- 4) 이재희, 배성열, 임준혁, 이재근, "고온 배가스처리용 Lanthanoid Perovskit형 촉매의 특성", 환경공학회 98춘계발표회, pp. 150~151, 1998.
- 5) 허준호, 신용달, 장인성, 정진도, "순환 유동층 발전에서 석회석 성상에 따른 탈황 효과", 환경공학회 98, pp. 185~186, 1998.
- 6) 日本電氣學會編: 放電 handbook, 日本電氣學會, 1985.
- 7) K. Fujii, M. Higashi, N. Suzuki, "Simultaneous Removal of NO_x, CO_x, SO_x and Soot in Diesel Engine Exhaust", NATO ASI Series, Vol. G34, Part B, pp. 257~279, 1993.
- 8) T. Oda, R. Yamashita, T. Takahashi and Masuda, "Atmospheric Pressure Discharge Plasma Processing for Gaseous Air Contaminants", IEEE, pp. 1983~1988, 1993.
- 9) Ibid, pp. 1570~1574, 1993.
- 10) S. Kanazawa, J.S. Chang, G.F. Round, G. Sheng, T. Ohkubo, Y. Nomoto and T. Adachi, "Removal of NO_x from Flue Gas by Corona Discharge Activated Methane Radical Showers", J. Electrostatics, 40 & 41, pp. 651~656, 1997.
- 11) T. Kawasaki, S. Tanaka, T. Okubo, S. Akamine, S. Kanazawa and Y. Nomoto, "The Effect of Sintering Temperature of BaTiO₃ pellets on NO_x Removal in a Packed Plasma Reactor", 日本靜電氣學會全國講演論文集, pp. 247~248, 1997.
- 12) 우인성, 황명환, S. Yamaguma, "방전플라즈마 화학반응을 이용한 유해물질의 분해", 한국산업안전학회지, Vol. 11, No. 4, pp. 79~83, 1996.