

펄스 코로나 방전 반응기를 이용한 NO_x 제거 효율 및 입자 성장 분석

Analysis on NO_x Removal Efficiencies and Particle Growth Using Pulsed Corona Discharge Reactor

박 정 환* 김 동 주** 김 교 선***
Park, Jung-Hwan Kim, Dong-Joo Kim, Kyo-Seon

Abstract

In this study, we analyzed the NO_x removal efficiency and particle size distribution by the pulsed corona discharge process and investigated the effect of several process variables. The NO removal efficiencies and the particle characteristics were measured and analyzed as the function of initial concentrations of NO, H₂O, and NH₃, applied voltage, pulse frequency and residence time.

As the frequency of applied voltage increases, or as the applied voltage increases or as the residence time increases, the NO removal efficiency increases. The change of initial NH₃ and H₂O concentrations do not affect the NO removal efficiency significantly. The particle concentration and size increases with the increases of initial NO concentration, residence time and applied voltage.

키워드: 펄스 코로나 방전, NO_x 제거, 입도분포.

Keywords : Pulsed Corona Discharge, NO_x removal, particle size distribution.

1. 서론

오늘날 환경 오염으로 인한 산성비, 지구온난화, 오존층 파괴, 스모그 등의 대기환경문제가 세계적인 관심사로 대두됨에 따라 오염물 저감에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 NO_x와 SO_x는 대기오염 및 산성비의 주된 원인으로 작용하고 있어 배출허용기준이 점점 더 강화되고 있다. 이에 대기오염 방지와 강화되고 있는 배출허용 기준을 충족시키기 위해서는 경제성 및 에너지 효율성을 고려한 오염물 제거장치 개발 및 설치가 요구된다. 저온 플라즈마 기술은 이들 문제의 해결방안으로 선진각국에서 활발히 연구가 진행되어 크게 발전해 왔으며 이로 인해 새로운 많은 형태

의 플라즈마 반응기가 개발되고 기존의 반응기들도 그 성능이 크게 개선되었다. 하지만 기존의 공정들은 제거 효율은 높으나 설비의 소형화가 어렵고 처리 과정에서 2차 오염물질이 발생하는 단점을 가지고 있다. 최근에는 탈황/탈질 공정으로서 경제적이고 고효율적인 저온 플라즈마를 이용하는 연구가 활발히 진행되고 있다[1-4].

펄스 코로나 방전을 이용한 NO_x 제거 연구는 이미 많이 수행되어 왔으나, NO_x 제거시 부산물로 생성되는 입자들의 생성 및 성장에 대한 연구는 아직 부족한 상태이다. 또한 펄스 코로나 방전 기술의 실용화를 위해 NO 제거 효율에 대한 검증 및 장치의 대형화 시 발생하는 문제점 해결에 대한 연구도 요구되고 있는 실정이다.

본 연구에서는 펄스 코로나 방전 반응기를 이용한 NO_x 제거시 공정변수의 영향 분석 결과를 이용해 실제 산업체에 적용할 수 있는 효율적인 공정조건의 제시와 NO_x 제거시 부산물로 생성되는 입자의 생성 및 성장과 입자상 물질의 처리에 있

* 강원대학교 대학원 화학공학과 석사과정

** 강원대학교 대학원 화학공학과 박사과정

*** 강원대학교 화학공학과 교수, 공학박사

어서 중요한 정보인 입자상 물질의 양적 변화와 분포상의 변화를 실험적으로 체계적으로 분석하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 실험 장치

펄스 코로나 방전 반응기에서 탈질 연구를 위해서 사용한 실험장치의 계략도는 Fig. 1과 같다. 실험장치는 반응물의 주입 및 제어부, 반응기, 전력공급 및 제어부 그리고 반응 부산물 측정부로 이루어져 있다. 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 공급되는 NH₃가 반응기내로 공급되기 전에 NO와 반응하는 것을 방지하기 위해서 NH₃ 공급선을 NO공급선과 분리하였다. 반응기로 공급되는 각각의 가스 유량은 MFC(Mass Flow Controller, 미국, Tylan, model FC-280S)를 사용하여 조절하였다.

NO 제거를 위해 본 연구에서 사용한 펄스 코로나 방전 반응기는 cylinder-wire형으로써 실린더 내경은 5cm이고 길이는 38cm이며 반응기의 재질은 Pyrex이다. 코로나 발생 전극은 반응기 중간에 설치된 stainless wire (직경 2mm)이며, 접지극은 반응기 내벽에 stainless sieve로 설치하였다. 접지전극은 1mm인 원통이며 길이는 30cm이다.

반응기내에 코로나를 발생시키기 위해 고전압

발생기(한국 Switching 사)를 사용하였다. 실험 동안에 코로나 발생 전극에 공급되는 전압의 크기와 주파수는 오실로스코프(Tektronix TDS 220)를 사용하여 측정하였다. 코로나 방전 후 NO_x의 농도를 측정하기 위해 반응기 배출구에 Electro-Chemical Gas Analyzer(Digitron, GreenLine MKII)을 설치하여 측정하였다. 코로나 방전 반응기내에서 생성된 입자상 물질은 배출구에 연결된 분석기 입구에 고효율의 필터를 설치하여 완전히 제거하였다. 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 회석장치를 사용하여 문제점을 극복하였다. 회석장치에 공급되는 질소량은 MFC를 사용하여 조절하였다.

2.2 실험 방법

실험은 상온 상압에서 행하여 졌으며, 반응기로 공급되는 가스 유량은 MFC를 사용하여 N₂, O₂, H₂O, NO, NH₃가스의 유량과 초기농도를 실험 목적에 따라 조절한 후 정상상태가 되도록 10분 정도 유지 시킨 후 실험을 하였다. 반응기에 공급되는 주요 반응물질인 NO와 NH₃는 질소와 부피농도비가 각각 1(NO) : 9(N₂), 1(NH₃) : 9(N₂),로 혼합된 것을 사용하였으며, NO와 NH₃가스의 순도는 99.999%이상인 것을 사용하

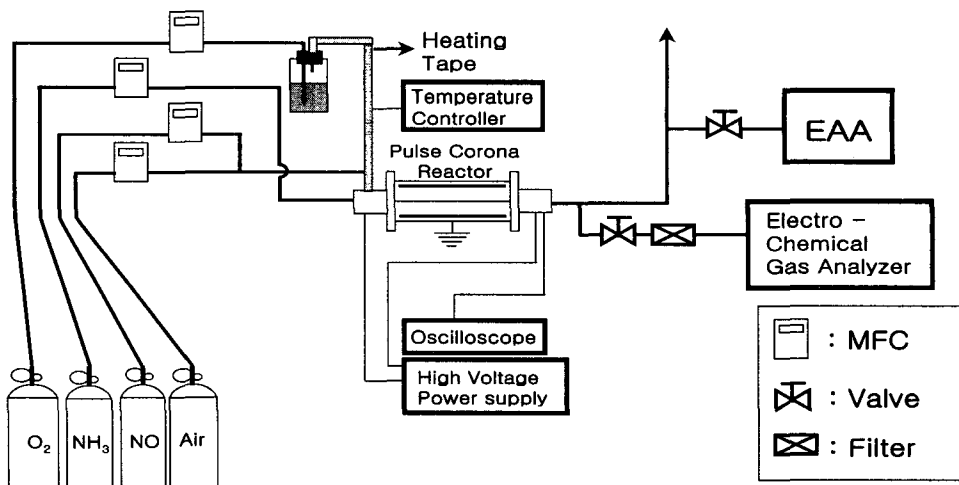


Fig. 1 Schematic diagram of experimental set up.

였다. 펄스 코로나 반응기에 공급되는 반응물의 유량은 MFC를 이용하여 조절하였는데 사용된 MFC의 지시유량은 제작사가 제시한 자료를 사용하지 않고 버블러 유량계를 사용하여 시험 전후에 수 차례 보정(Calibration)을 하여 절대 공급량을 확인하였다. NO 제거시 공정변수의 영향을 알아보기 위해서 반응기로 인가되는 전압을 20, 30, 40, 50kV로, 펄스 주파수는 50, 100, 150, 200Hz로 변화시켜가면서 NO 제거 특성을 조사하였고, 반응기로 공급되는 수분의 양을 1, 2, 3, 4%로, 암모니아의 농도를 125, 218, 312, 406, 500ppm으로, 체류시간을 2.9, 5.3, 7.8, 11.1sec로 변화시켜가며 수분의 농도와 암모니아의 농도가 NO 제거 미치는 영향을 조사하였다.

펄스 코로나 방전시 암모니아의 첨가로 생성되는 입자에 대한 특성을 분석하기 위해서 반응기 출구에 EAA를 설치하여 반응기 내에서 생성된 입자들의 크기 분포를 측정하였다. 공급되는 암모니아와 NO의 양은 1:1의 비율로 공급하였다. 공정변수 변화에 따른 입자 성장의 특성을 분석하기 위해서 인가 전압을 20, 30, 40, 50kV로, 체류시간을 5.3, 7.8, 11.1sec로, 암모니아와 NO의 농도를 700, 1600, 2600ppm로 변화시켜가며 입자 크기의 변화를 EAA를 이용하여 on-line으로 측정하였다. 입자 크기의 정확한 분석을 위하여 반응기에서 나오는 입자 샘플들은 Neutralizer를 이용하여 입자에 대전되어 있는 전하를 없앤 후 측정하였다. 모든 데이터는 3회 이상 측정하여 평균치를 사용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 NO_x 제거 효율

펄스 코로나 방전 반응기에서 공정변수 변화에 따른 NO 제거율을 알아보기 위해서 초기 NO 농도, 체류시간, 공급 전압, frequency, 방전극의 두께를 변화시켰으며, 암모니아의 첨가에 따른 NO 제거율을 알아보았다.

Fig. 2에서는 체류시간과 공급 전압의 변화에 따른 NO의 제거율을 나타냈다. 체류시간(3-11초)이 증가함에 따라, 또는 공급 전압(20-50kV)이 증가함에 따라, NO 제거율이 증가하는 것을 보여주고 있다. 반응기내 공급되는 전압이 증가할수록 전극 주변에 강한 전기장이 형성되어 전자들이 많이 생성되어지고 높은 전기장에 의하여 생성된 전자들은 가속화되어 공급된 기체들과 충돌하여 반응성이 강한 라디칼들과 2차 전자들을 생성하게 된다. 이렇게 생성된 라디칼들과 공급된 NO가 반응하여 NO가 제거되게 된다. 따라서 공급 전압이 증가할수록 더 많은 라디칼들이 생성되고 이러한 라디칼들에 의해서 NO의 제거율이

증가하게 된다.

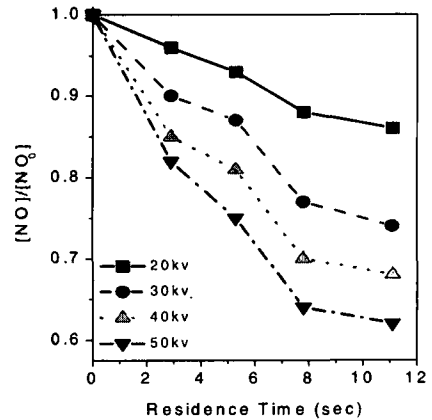


Fig. 2 NO removal efficiencies for various applied voltages as a function of residence time ($(NO)_0=300ppm$, pulse frequency =200Hz).

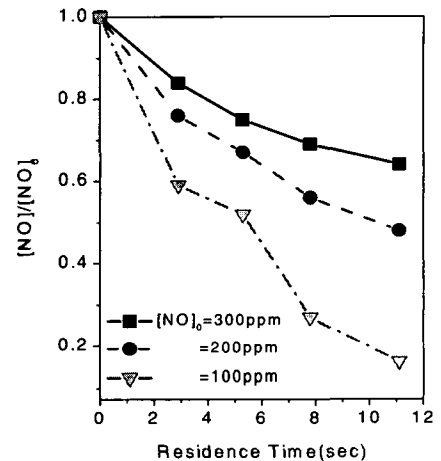


Fig. 3 NO removal efficiencies for various initial NO concentrations as a function of residence time (pulse frequency =200Hz, applied voltage =50kV).

그리고 체류시간이 증가할수록 공급된 반응기체는 반응기내에서 머무는 시간이 길어져 반응 시간이 길어지게 되므로 체류시간이 증가할수록 NO의 제거율은 증가하게 된다.

Fig. 3는 초기 NO 농도 변화와 체류시간 변화에 따른 NO제거율을 나타내었다. 반응기로 공급되는 초기 NO 농도는 100, 200, 300ppm으로 변화시켰으며, 체류시간은 2.9 - 11.1초로, 펄스 주파수는 200Hz로 하였다. 체류시간이 증가함에 따라 NO의 제거율은 증가하였고, 초기 NO 농도가 300ppm에서 100ppm으로 감소됨에 따라 NO 제거율이 37%에서 87%로 증가하였다. 이는 초기 NO 농도가 높으면 같은 에너지를 인가하였을 때 반응기 내에서 NO 제거에 요구되는 에너지가 상대적으로 많이 필요하게 되므로 반응기로 공급되는 초기 NO 농도가 증가할수록 NO의 제거율이 감소하는 것으로 사료된다.

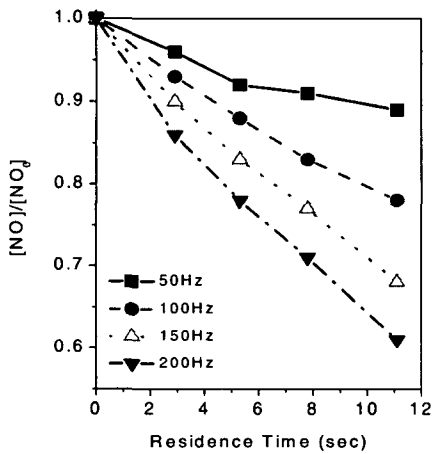


Fig. 4 NO removal efficiencies for various pulse frequencies as a function of residence time ($[NO]_0=300\text{ppm}$, applied voltage = 50kv).

Fig. 4는 반응기로 인가되는 전압의 펄스 주파수 변화가 NO 제거에 미치는 영향을 나타내었다. 반응기로 인가되는 전압을 50kV로, 초기 NO 농도는 300ppm으로, 펄스 주파수는 50, 100, 150, 200Hz로 변화시키면서 체류 시간 변화에 따른 NO 제거 특성을 알아 보았다. 체류 시간이 증가함에 따라 50Hz일 때는 NO 제거율이 4%에서 9%로 5%정도 NO 제거율의 증가가 나타났고, 200Hz일 때는 14%에서 39%로 NO 제거율

이 25% 정도 증가하는 것으로 나타났다.

이는 펄스 주파수가 증가함에 따라 단위시간당 방전의 지속시간이 길어지고 반응기 전체에 걸쳐서 낮은 주파수 일 때 보다 더욱 균일하게 방전 영역이 형성되고 이와 더불어 체류 시간이 증가하게 되면 반응기로 공급된 NO가 반응하는 시간과 면적이 증가하여 NO 제거 효율이 증가하는 것으로 사료된다.

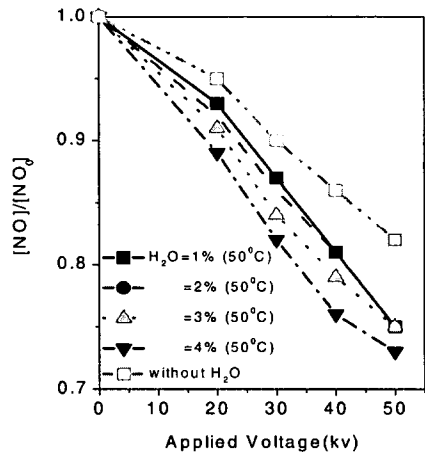


Fig. 5 NO removal efficiencies for various H₂O concentrations as a function of applied voltage ($[NO]_0=300\text{ppm}$, residence time=5.3s).

Fig. 5는 초기 수분 농도의 변화가 NO 제거에 미치는 영향을 나타내었다. 초기 NO 농도는 300ppm, 체류시간은 5.3초, 펄스 주파수는 200Hz로하고, 인가 전압과 수분 농도의 증가에 따른 NO 제거율을 알아보았다. 수분 농도는 0, 1, 2, 3, 4%로 변화시키고, 인가 전압은 50kV로 하고 수분을 공급하지 않았을 때는 NO 제거율이 17%였고, 수분을 1% 공급하였을 때는 25%의 NO 제거율을 보였다. 하지만 수분 농도를 1%에서 4%로 증가시켜 공급하였을 때는 NO 제거율이 2% 정도 증가하여 수분 농도 증가가 NO 제거율에 크게 영향을 끼치지 않는 것으로 나타났다. 이는 반응기로 공급된 수분은 코로나 방전에 의해서 NO 산화반응에 작용하는 OH나 HO₂ 라디칼을 생성하게 되어 NO의 소모속도가 증가하게 된다. 하지만 수분의 첨가로 생성된 OH 라디칼은 NO 산화반응에 중요한 역할을 하는 오존(O₃)과 반응을 하여 HO₂ 라디칼을 생성하게 된다. 따

라서 수분의 농도가 증가하면 반응기 내에서 생성된 오존의 양이 줄어들어 결과적으로는 NO의 소모속도가 줄어들게 된다.

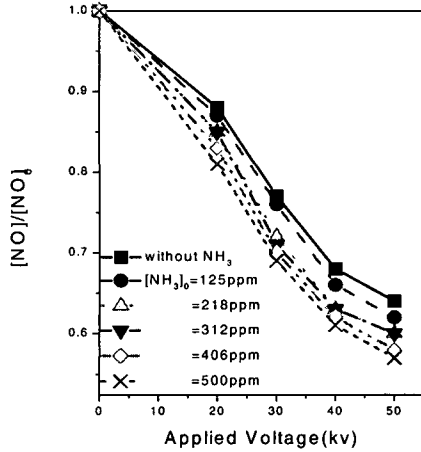


Fig. 6 NO removal efficiencies for various NH₃ concentrations as a function of applied voltage([NO]₀ = 300ppm, residence time = 11.s).

Fig. 6은 초기 암모니아 농도의 변화에 따른 NO 제거 특성을 나타내었다. 초기 NO 농도는 300ppm, 체류시간은 11.1초, 펄스 주파수는 200Hz로 하였을 때 암모니아 첨가에 따른 NO 제거율을 알아보았다. 암모니아의 농도는 125, 218, 312, 406, 500ppm으로 증가시키며 공급하였다. 그림에서 보여주듯이 암모니아를 공급하지 않았을 때는 NO 제거율이 35%였고, 암모니아의 농도를 125, 218, 312, 406, 500ppm으로 증가시키며 공급하였을 때는 NO의 제거율이 5% 정도 증가하였다. 결국, 암모니아의 첨가와 암모니아 농도 증가는 NO 제거에 크게 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

암모니아는 일반적으로 NO 제거효율을 높이고자 첨가하는 것이 아니라 코로나 방전중 암모늄염을 생성하기 위해서 첨가한다. 반응기로 공급된 암모니아는 코로나 방전에 의해서 NH₂라디칼을 생성하게 되고 이렇게 생성된 NH₂라디칼은 NO가 N₂로 되는 환원반응에 작용하게 된다. 따라서 펄스 코로나 방전 중 암모니아를 첨가하여도 이러한 환원반응에 의해서 암모니아 농도가 증가하여도 NO의 제거율은 약간씩 증가하게 된다. 결국 암모니아는 NO 제거에는 큰 영향을 주지 않고 입자의 생성에 더 크게 기여한다는 것을 알 수 있다.

3.2 생성된 질산암모늄염 입자 분석

펄스 코로나 방전 반응기에서 공정변수 변화에 따른 입자분포 특성을 알아보기 위해서 초기 NO 농도, 체류시간, 공급 전압을 변화시켰다.

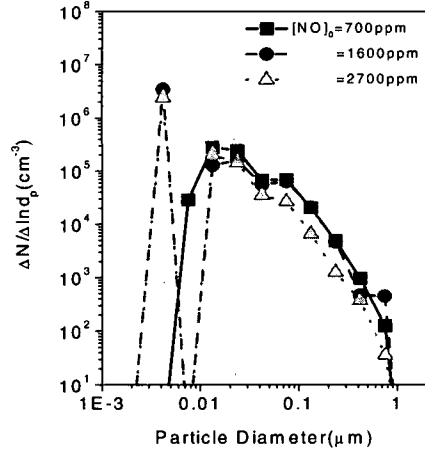


Fig. 7 The changes of particle size distribution for various initial NO concentrations([H₂O]₀ = 1%, residence time = 5.3, input voltage = 50kV).

Fig. 7은 반응기로 공급되는 초기 NO 농도와 암모니아의 농도 변화에 따른 입자 크기 분포 특성을 나타내었다. 초기 NO 농도는 700, 1600, 2700ppm으로 공급하였고, 암모니아의 농도와 NO 농도는 NO/NH₃값을 1로 해서 700, 1600, 2700ppm으로 공급하였다. 그림에서 보여주듯이 700ppm일 때는 입자들의 크기 분포가 unimodal한 형태를 나타냈으며, 입자들의 평균 크기가 0.005μm - 0.1μm범위에 존재하는 것으로 나타났고, 1600 또는 2700ppm으로 공급했을 때는 생성되는 입자들의 크기 분포가 bimodal한 형태로 대략적인 크기가 0.002μm - 0.1μm범위에 존재하는 것으로 나타났다. 또한 생성된 입자들의 양도 700ppm일 때는 10⁵개/cm³이었던 것이 1600 또는 2700ppm 일 때는 10⁷개/cm³ 정도로 입자들의 생성량도 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 반응기로 공급되는 NO와 암모니아의 농도가 높을 때는 생성되는 입자의 양이 증가하여 입자농도가 높아지게 되며, 입자 충돌에 의해 입자들의 크기가 증가하게 된다. 또한 작은 입자들은 큰입자들과 충돌에 의해서 소모되어 입도분포가 bimodal한 형태를 나타나게 된다. NO와 암모니아의 농도가 낮을

때는 입자 생성속도와 양은 작고 입자충돌에 의한 작은 입자들의 소모속도는 증가하게 되어 입도분포가 unimodal한 형태를 나타낸다.

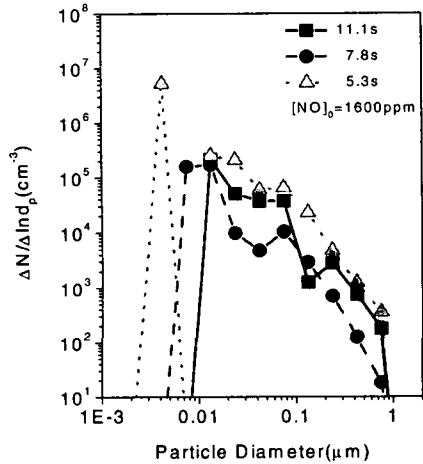


Fig. 8 The changes of particle size distribution for various residence times ($(NO)_0=1600\text{ppm}$, $(H_2O)_0=1\%$, input voltage=50kV).

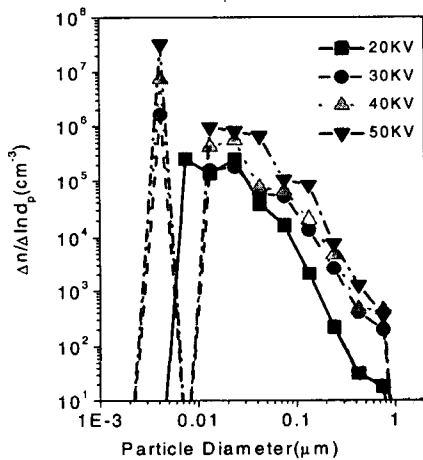


Fig. 9 The changes of particle size distribution for various applied voltages ($(H_2O)_0=1\%$, residence time=5.3).

Fig. 8은 체류 시간 변화에 따른 입자들의 크기 분포 특성을 나타내었다. 초기 NO 농도는 1600ppm, 수분은 1%, 인가전압은 50kV로 공급하였다. 체류 시간은 5.3, 7.8, 11.1초로 변화시켰다. 그림에서와 같이 반응기내 기체의 체류 시간이 증가함에 따라 입자들의 크기 분포가 0.002 μm - 0.1 μm 범위에서 0.01 μm - 0.1 μm 범위로 입자들의 크기가 증가하고 있다. 이는 체류 시간이 증가할수록 반응기 내에 반응기체들이 머무는 시간이 길어짐에 따라 반응시간이 길어져 입자들의 생성량이 증가하게 되고, 또한 생성된 입자들은 반응기 내에서 다른 입자들과 응집할 수 있는 시간이 길어져 입자들의 크기가 성장하기 때문이다.

Fig. 9은 공급 전압의 변화에 따른 입자크기 분포 특성을 나타내었다. 공정 조건으로 초기 NO 농도는 300ppm, 수분 1%, 체류시간을 5.3초로 했으며 공급전압은 20-50Kv로 변화시켰다. 인가 전압이 20kv, 30kv일때는 입도 분포가 unimodal한 형태로 나타났고, 40kv, 50kv일때는 bimodal한 형태를 나타내고 있다. 이는 전압이 낮을 때는 NO의 전환율이 작고, NO의 전환으로 생성되는 HNO₃의 양이 작아 반응기로 공급된 NH₃와 반응하는 양이 적어지게 된다. 따라서 반응기내에서 생성되는 입자의 농도와 생성속도가 작아져 입도분포가 unimodal한 형태를 나타내고 있다. 40kv, 50kv의 고전압 일때는 NO의 전환율이 증가하고, 또한 생성되는 HNO₃양이 증가하여 공급된 NH₃와 반응하는 양이 많아져 생성되는 입자의 농도와 생성속도가 증가하여 입도분포가 unimodal한 형태를 나타내는 것으로 생각되어진다.

4. 결론

펄스 코로나 방전 반응기를 이용하여 공정 변수 변화에 따른 NO제거 특성과 반응기 내에서 생성되는 입자들의 크기분포를 실험적으로 분석하였다. 공정 변수로는 초기 NO 농도, 인가 전압, pulse frequency, 체류시간, 수분의 농도, NH₃의 농도등을 변화시켰다.

펄스 코로나 방전 반응기에 인가된 전압이 증가함에 따라, 또는 반응기에 인가된 전압의 frequency가 증가함에 따라, 그리고 반응기 내 기체의 체류시간이 증가함에 따라 NO의 제거효율이 증가하였다. 수분의 첨가는 NO제거에 영향을 주었지만 수분의 농도 증가는 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 또한 NH₃ 첨가도 NO 제거에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

펄스 코로나 방전시 생성된 입자들의 농도와 크기는 반응기에 공급되는 초기 NO 농도와 암모니아의 농도가 증가할수록, 또는 체류시간이 증가

할수록, 그리고 인가 전압이 증가할수록 입자 농도와 크기가 증가하였다.

본 연구의 결과는 대기오염 물질인 NO_x나 SO_x 또는 VOCs 같은 휘발성 유기물질 제거 공정을 실제 산업체에 적용할 수 있는 효율적인 공정조건의 제시와 저온 플라즈마 공정의 실용화를 위한 중요한 기초 자료를 제공할 것으로 기대한다.

참 고 문 헌

- [1] Chang, J. S., Looy, P. C., Nagai, K., Yoshioka, T., Aoki, S. and Maezawa, A., *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, Vol 32, No 1, p 131, 1996.
- [2] Clements, J. S., Mizuno, A., Wright, C. F., and Davis, R. H. *IEEE Trans. IA*, Vol 25, No 1, p 63-69, 1989.
- [3] Masuda, S. and Nakao, H. *IEEE Trans. IA*, Vol 26, No 2, p 374-382, 1990.
- [4] Masuda, S. and Hosokawa, S. *IEEE Trans. IA*, Vol 29, No 4, p 781-785, 1993.
- [5] Mizuno, A., Shimizu, K., Chakrabarti, A., Dascalescu, L. and Masulka, S. F. *IEEE Trans. IA*, Vol 31, No 5, p 957-963, 1995.
- [6] Kim, D. J. and Kim, K. S. *HWAHAK KONGHAK*, Vol 38, No 5, p 711, 2000.
- [7] Kim, K. S. and Kim, D. J. *Aerosol Sci. Technol.*, in press (February, 2002).
- [8] Kim, D. J., Choi, Y. R. and Kim, K. S. *Plasma Chem. Plasma Process.*, Vol 21, No 4, p 625, 2001.
- [9] Mok, Y. S., Ham, S. W. and Nam, I. *IEEE Tran. Plasma Sci.*, Vol 26, p 1566, 1998.
- [10] Mok, Y. S., Nam, I., Chang, R. W., Ham, S. W., Kim, C. H. and Jo, Y. M., Kyongju, Korea, p 270, 1998.
- [11] Mok, Y. S., and Nam, I. *Chem. Eng. Technol.*, Vol 22, p 527, 1999.
- [12] Mok, Y. S., Lee, H. W., Hyun, Y. J., Ham, S. W., Kim, J. H. and Nam, I. S. *Korea J. Chem. Eng.*, Vol 18, No 3, p 308-316, 2001.
- [13] Nunez, C. M., Ramsey, G. H., Ponder, W. H., Abbott, James, H. and Hamel, L., *AIR & WASTE*, Vol 43, p 242-247, 1993.
- [14] 문재덕, 이근택. *대한 환경공학회지*, Vol 16, No 2, p 149-156, 1994.
- [15] 함성원, 박헌휘, 목영선. *HWAHAK KONGHAK*, Vol 37, No 5, p 759-766, 1999.