

방전플라스마에 의한 NO_x와 SO₂의 제거

강현춘[†] · 우인성* · 강안수**

제주산업정보대학 환경공학과

*인천대학교 안전공학과

**명지대학교 화학공학과

(1999년 5월 31일 접수, 2000년 5월 12일 채택)

Removal of NO_x and SO₂ by Discharge Plasma

Hyun Choon Kang[†], In Sung Woo* and An Soo Kang**

Dept. of Envir. Eng., Cheju College of Technology, Cheju 690-714, Korea

*Dept. of Safety Eng., Incheon Univ., Incheon 402-749, Korea

**Dept. of Chem. Eng., Myongji Univ., Yongin 449-728, Korea

(Received 31 May 1999; accepted 12 May 2000)

요 약

연면방전 반응기로부터 발생하는 플라스마에 의해 NO, NO₂, SO₂ 등 유해가스의 제거율을 구하여 SO₂ 5.21%/W, NO 4.76%/W 및 NO₂ 4.24%/W의 순으로 제거율을 나타내었다. 유해가스의 체류시간이 길수록, 초기농도가 작을수록 제거율은 증가하였다. 방전전극에 대한 영향은 전극의 굵기가 굵을수록 제거율이 증가하여 3 mm의 전극이 가장 높은 제거율을 나타내었고, 전극의 재질은 텅스텐, 구리, 알루미늄의 순으로 제거율이 낮아졌다. 첨가물질로 메탄을 사용한 결과, 메탄을 첨가할수록 제거율은 증가하여 99%로 거의 완전히 제거할 수 있었다.

Abstract – Hazardous air pollutants(HAP) such as NO, NO₂ and SO₂ were removed in SPCP reactor and the removal efficiencies per unit power of each pollutants were 5.21%/W for SO₂, 4.76%/W for NO and 4.24%/W for NO₂. The efficiency was increased by increasing the residence time and by decreasing the initial concentration of pollutants. The highest decomposition efficiency was obtained for the electrode diameter of 3 mm. For the electrode material, the removal efficiency changed with the electrode material in the order of W>Cu>Al. The removal efficiency increased with the CH₄ content, and HAP was almost completely removed with the efficiency of 99% respectively.

Key words: Discharge Plasma, NO_x, SO₂, Removal Efficiency, Power Efficiency

1. 서 론

최근 당면하고 있는 심각한 환경문제는 한 국가에 한정되지 않고 국경을 초월하여 다른 국가나 지구전체 규모로까지 미치게 되면서 지구환경문제로 대두되고 있으며, 이러한 지구환경의 악화에 따른 지구온난화, 산성비, 오존층 파괴, 공해문제 및 폐기물 등의 국가간 이동현상 등의 영향으로 공해물질의 저감에 관한 중요성이 그 어느 때보다 절실히 요구되고 있다.

환경오염에 영향을 미치는 대기오염 물질은 자동차, 항공기, 선박, 화력발전소, 화학공업 및 대규모 산업설비 등의 다양한 분야에서 발생하고 있으며, 이들로부터 배출되는 질소화합물(NO_x), 황산화물(SO_x) 등이 날로 증가하여 지구환경과파괴에 심각한 영향을 미치고 있다[1, 2]. 이러한 환경오염문제를 해결하기 위하여 국내외에서 활발한 연구가 진행되고 있는 기술이 비열플라스마(non-thermal plasma) 기술이다. 저온 플

라스마 또는 비평형 플라스마라고도 불리는 이 기술은 교류와 직류의 고전압을 인가하여 안정한 코로나 방전을 발생시켜 이 에너지에 의하여 유해가스의 분자를 활성화 분자로 여기시켜 제거하는 기술로서 반응하는 동안 대부분 에너지가 전자에 집중되어 이온이나 중성입자보다 온도가 극히 높게 되고, 이 전자가 기체가스 입자와 충돌하여 생성된 라디칼이 대상물질을 제거하는 방식으로 X선 발생을 동반하여 많은 문제점을 안고 있는 전자빔 조사(electron beam irradiation)기술보다 각광 받는 기술이다. 비평형 플라스마에 의한 유해가스의 제거기술은 방전 반응기에 따라 4가지로 분류될 수 있는데 연면방전(SPCP, Surface discharge induced Plasma Chemical Process), 펄스방전(PPCP, Pulse corona induced Plasma Chemical Process), 부분방전(partial discharge in ferroelectric pellet layer) 및 무성방전(silent corona dielectric barrier discharge) 등으로 나눌 수 있다.

SPCP방식은 원통형 또는 평판형 유전체의 상하면에 코일형 방전전극(discharge electrode)과 면상 접지전극(base electrode)을 설치하여 수 kHz에서 수십 kHz의 고전압을 인가하여 강력한 연면 플라스마를 발생

[†]E-mail: hckang_env@jeju.ac.kr

시켜 유해물질을 제거하는 방식으로, Masuda[3]는 연면방전방식에 의해 NO_x 와 SO_x 를 제거하여 90%이상의 제거율을 나타냈으며, Oda 등[4]은 cylindrical ceramic-based(92% alumina) reactor에 CFC-113과 CFC-22 등을 제거하여 CFC-22는 1,000 ppm의 초기농도, 9초의 체류시간, 4 kV의 전압 및 10 kHz의 주파수에서 최대 90%의 제거율을 보였고, 주파수가 5 kHz일 때는 제거율이 50%로 감소하였으며 CFC-113은 100 ppm의 초기농도, 3초의 체류시간, 28 kW의 전력에서 99%의 제거율을 나타내었다고 보고하였다. Oda 등[5]은 트리클로로에틸렌, 아세톤 및 이소프로필 알코올 등의 휘발성 유기화합물을 제거하여 1 초의 체류시간, 10 W의 입력전력일때 90-99%의 제거율을 나타냈고 이소프로필 알코올이 가장 제거가 잘 되며 아세톤이 가장 안정한 화합물이라고 보고하였다.

필스방전 방식은 wire-cylinder나 wire-plate 방식의 corona 방전용 전극에 10-500 ns의 필스 고전압을 인가하여 전극 공간내에 streamer corona를 발생시켜 대상물질을 제거하는 방식으로 Xiyao 등[6, 7]은 저온, 상압하에서 NO_x 의 경우에 90%[6], SO_2 의 경우에 99.3%[7]의 제거율을 얻었으며, Furuta와 Mizuno[8]는 streamer corona discharge에 의해 N_2O 의 분해제거에 관한 연구를 하여 소량의 O_2 첨가에 의해 상당한 분해 상승효과를 나타내었고, 높은 온도(500-600 °C)에서 높은 제거율을 나타내었다고 보고하였다.

부분방전 방식은 전극공간에 강유전체 pellet을 충전하여 대상물질을 제거하는 방식으로 Obama 등[9]은 N_2 와 건조공기를 기준가스로 사용하여 5 W의 전력과 100 ppm의 초기농도에서 NO_x 를 제거하여 80-90%의 제거율을 나타냈으며, Suzuki 등[10]은 상온, 상압하에서 N_2O 를 제거하여 기준가스가 N_2 일 경우에는 방전전력이 증가할수록 N_2O 의 제거효율이 증가하고 기준가스가 공기일 경우에는 방전전력이 증가할수록 N_2O 의 농도가 증가한다고 보고하였다.

무성방전은 두 전극간에 절연벽을 설치하여 제거하는 방식으로 Takahashi 등[11]은 1,000 ppm의 트리클로로에틸렌을 50 Hz, 500 Hz 및 2 kHz에서 전력증가에 따른 전극의 영향(bolt type, coil type)을 연구하여 50 Hz의 주파수와 bolt type reactor가 가장 좋은 효율을 보였다고 보고하였다. Shimizu 등[12]은 내경이 18 mm이고, 길이가 150 mm인 유리관에서 cylindrical dielectric barrier방전에 의해 NO , CH_3CHO 및 CH_3COOH 등을 실험한 결과 NO 와 CH_3CHO 를 효과적으로 제거하고 CH_3COOH 는 잘 제거되지 않는다고 보고하였다.

첨가물질에 관한 최근의 연구로는 Mizuno 등[13]이 배기가스 정화효율을 높이기 위한 실험을 하여 과산화수소(H_2O_2)가 상당한 첨가효과를 보였고 60%의 NO_x 를 제거하는데 소모된 에너지는 10 J/L라고 보고하였으며, Kanazawa 등[14]은 메탄 라디칼을 주입하여 NO_x 제거에 대한 영향을 연구하여 전압증가에 따른 NO_x 증가율과 CO_2 첨가에 따른 NO_x 감소율을 연구하였다. Veldhuizen[15]은 필스와 dielectric radical shower의 combined system에서 NO_x 와 SO_2 제거실험을 한 결과, 300 ppm의 초기농도에서 NH_3 를 첨가하여 80%의 NO_x 와 95%의 SO_2 를 제거하였다.

이상과 같은 플라스마 방전에 대한 여러 가지 연구가 진행되었으나 주파수, 유량 및 농도 등 여러 변수들의 영향을 총체적, 체계적으로 연구한 결과는 없었으며 특히, 전극의 재질, 굵기 및 첨가물질에 대해서 구체적으로 연구한 논문은 아직 보고된 바가 없다.

본 연구에서는 대기환경 오염의 주원인으로 알려진 NO , NO_2 그리고 SO_2 를 주파수, 유량, 농도, 전극의 재질(W, Cu, Al), 전극의 굵기(1, 2, 3 mm) 및 첨가물질(CH_4)에 대하여 특수 설계된 플라스마 연면방전 반응기를 이용하여 제거효율을 구하고, 생성물의 분석을 통하여 최적의 공정변수와 최고의 제거효율을 얻고자 하였다.

2. 실험

2-1. 플라스마에 의한 제거 실험장치

화학공학 제38권 제4호 2000년 8월

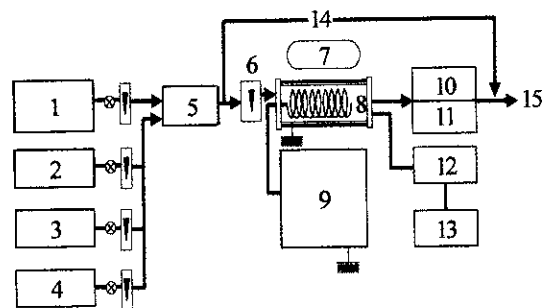


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- | | |
|-----------------------|-----------------------|
| 1. Sample gas | 9. H. V. power supply |
| 2. Air bombe | 10. Gas analyzer |
| 3. O_2 bombe | 11. Gas chromatograph |
| 4. N_2 bombe | 12. H. V. probe |
| 5. Mixing tank | 13. Oscilloscope |
| 6. Flow meter | 14. By-pass |
| 7. Cooling fan | 15. Exhaust |
| 8. SPCP reactor | |

플라스마 방전에 의한 유해가스를 제거하기 위한 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 시료가스(NO_x , SO_2)와 기준가스(base gas)는 유량계를 통하여 mixing tank로 도입되어 혼합된 다음 반응기로 주입된다. 이 때 모든 가스의 수송은 내부식성이 좋은 직경 10mm의 테프론관을 이용하였다. 반응기는 코일형 연면방전 반응기를 이용하였고 발열반응에 의한 반응기의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 냉각 팬을 설치하였다.

방전에 필요한 전력은 High Voltage Power Supply(SIS electronics co. SHP6501, Japan)를 사용하여 5, 10, 20 및 50 kHz의 주파수와 0-12 kV의 전압범위에서 실험하였다. 분해가스는 NO_x , SO_x 분석기(Ecom-AC, Germany)를 사용하여 NO , NO_2 및 SO_2 를 분석하였다.

시료가스의 분해시 전압과 주파수는 고전압을 직접 측정할 수 없기 때문에 1000:1로 전압과 전류를 희석하기 위하여 attenuator(PR30 AC/DC, England)를 사용하였고, oscilloscope(Hewlett Packard model 54601A, 500 MHz)와 기록계를 사용하여 측정 확인하였다. 최종생성물의 분해는 FT-IR(Nicolet, Magna-IR 560)을 사용하여 분석하였고, 가스용 특수 cell은 직경 10 cm Pyrex gas cell을 이용하였다.

2-2. SPCP Reactor

코일형 연면방전 반응기의 상세도는 Fig. 2에 나타내었다. SPCP반응

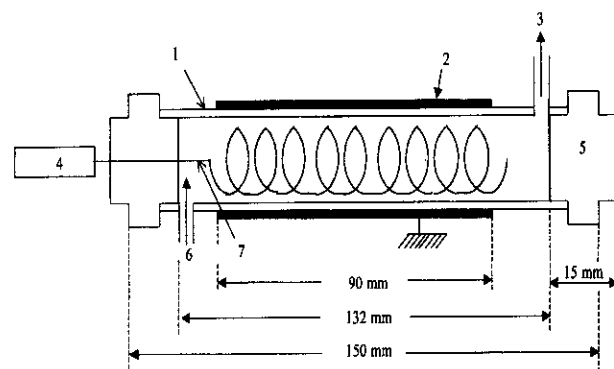


Fig. 2. Schematic diagram of discharge plasma reactor.

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

기는 절연 지지체로서 열적으로 안정하고 연면방전이 잘 되는[16] 석영관과 Teflon stopper를 사용하였고 방전전극의 전극재료는 열적으로 안정하고 내구성이 높은 직경 1, 2 및 3 mm의 고순도 텅스텐 전극(순도 99.9%)을 기준전극으로 하였으나, 구리와 알루미늄도 전극재료로 사용하였다. 원통형 석영관 반응기는 내경이 13 mm이고 굽기가 1 mm이며 길이는 110 mm이었다. 방전전극은 반응기 내부에 텅스텐선, 구리선 및 알루미늄선으로 7, 9 및 11회 나선형으로 감아서 전극으로 사용하였다. 접지전극(ground electrode)은 석영관의 표면에 알루미늄 호일을 싸서 고전압발생기의 접지에 연결하였다. 플라스마를 발생시키기 위하여 방전전극을 고압측에 연결하고 알루미늄 호일을 접지측에 연결하였다. 또한 플라스마를 발생시 생성되는 열을 충분히 방열시키기 위하여 냉각 팬으로 냉각시켰다.

2-3. NO, NO₂ 및 SO₂의 제거실험

본 실험에 사용된 표준 시료가스는 1,500 ppm NO(N₂ base 99.95%), 1,500 ppm NO₂(N₂ base, 99.95%) 및 1,500 ppm SO₂(N₂ base, 99.95%)를 사용하여 실험하였다. 시료가스의 유량은 N₂, O₂, 공기, 시료가스 및 첨가가스(CH₄)를 실험조건에 따라 유량계에 부착된 조절밸브로 조절하면서 혼합탱크에서 혼합하였으며 혼합한 가스는 유량계를 사용하여 100, 200, 500, 800 및 1,000 mL/min로 유량을 변화시키면서 반응기에 주입하였고, 이때 가스 분석기로 NO_x와 SO_x의 농도를 측정하였다. 가스의 농도는 순도 99.95%의 N₂ 가스와 표준시료가스를 혼합하여 초기농도 100, 300, 500 및 1,000 ppm으로 하여 정상상태가 되도록 3-5분간 유지시킨 후 분해하였다.

실험은 상온, 대기압하에서 하였으며 시료가스가 누출되는 것을 방지하기 위하여 테프론으로 연면방전 반응기를 밀봉하였으며 초기농도는 정상상태에 도달한 후 분석기로 확인한 후 분해하였다. 입력전력은 오실로스코프와 기록계로 파형을 관찰하면서 전압과 전류를 상승시켜 반응기내에서 플라스마가 확실하게 발생하는 최저 전력부터 증가시키면서 실험을 하였다. 입력전력을 일정하게 유지시킨 후에 반응기를 통과한 시료가스 속에 있는 NO, NO₂ 및 SO₂의 농도가 거의 변화되지 않을 때의 측정값을 기록하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 주파수의 영향 및 NO_x, SO₂의 제거율의 비교

Fig. 3은 연면방전 반응기의 주파수를 5, 10, 20 및 50 kHz로 변화시켰을 때 방전전력에 대한 NO 가스의 제거율을 나타낸 것으로 이때 300 ppm의 초기농도, 200 mL/min의 유량 및 기준가스는 N₂를 이용하였다. 이 경우 방전전력이 커질수록 분해율이 증가하였고 본 실험범위 내에서는 10 kHz와 19.8 W에서 94.3%의 최대의 분해율을 나타냈으며 방전출력이 커질수록 지수함수적으로 급속히 증가하다가 18-20 W의 높은 방전출력 범위에서는 서서히 증가하는 것을 알 수 있었다. 20 kHz 이상에서는 주파수가 증가함에 따라 제거율이 감소하는 것을 알 수 있었고 5 kHz의 저주파수에서도 제거율이 감소하였다. 이러한 현상은 NO₂와 SO₂ 가스의 경우에도 Fig. 3과 동일한 반응조건에서 비슷한 경향을 나타내었고 주파수를 5-50 kHz까지 변화시켜 CFC-113(CF₂ClCFCl₂)를 분해 제거한 Oda 등[17, 18]의 연구결과와 일치하였다.

그러나 5 kHz 이하의 저주파수 범위 즉, 50-800 Hz에서 NO의 분해의 연구[19], 60-400 Hz의 범위에서 NO_x의 분해의 연구[20] 등의 저주파 영역에서의 연구결과는 주파수의 증가에 따라 제거율이 증가하였다. 결과적으로 10 kHz를 분기점으로 저주파수 범위에서는 주파수가 커질수록, 고주파수 범위에서는 주파수가 작을수록 분해율이 커지는 것을 알 수 있었다. 이것은 5 kHz의 저주파수 범위에서는 방전효율이 낮기 때문이고, 20 kHz 이상에서는 고전압에서 주파수가 커질수록 기준

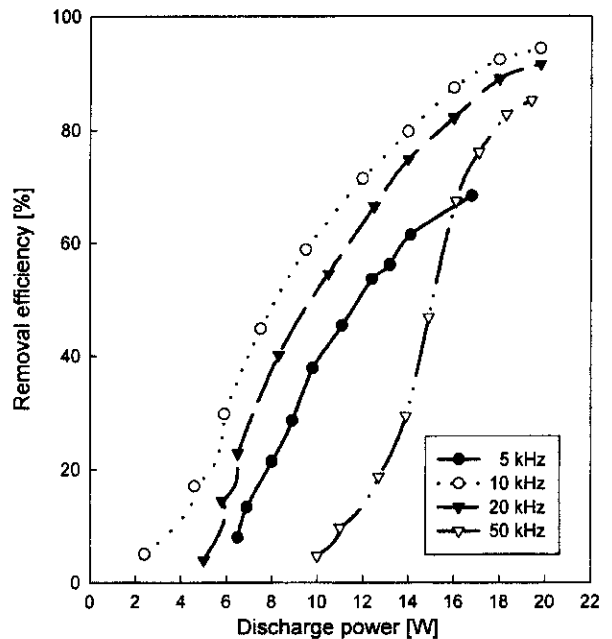


Fig. 3. Effect of electric frequency on removal efficiency of NO(N₂ base, C_{NO}⁰: 300 ppm, flow rate: 200 mL/min, discharge electrode: W).

가스인 부도체의 전도성이 증가하여 연면을 따라 전류가 channeling현상과 같이 일부분으로만 흐르기 때문에 고주파 영역에서는 방전효율이 감소한다[16, 18]. 또한 PPCP반응기를 이용하여 NO_x의 분해제거 실험에서 고주파수에서 상대적으로 많이 발생한 라디칼 자체가 다시 재결합하기 때문이라고 Mizuno 등[13]이 설명하였다. 최대분해율의 최고점이 생기는 것은 inductive reactance와 capacitive reactance가 동일하게 되는 공진현상을 이루어 전류가 최대로 흐르기 때문에 운동량이 증가하여 제거율이 커진다[21].

본 연구에서 주파수의 변화는 10 kHz와 18-20 W의 높은 전력값에서

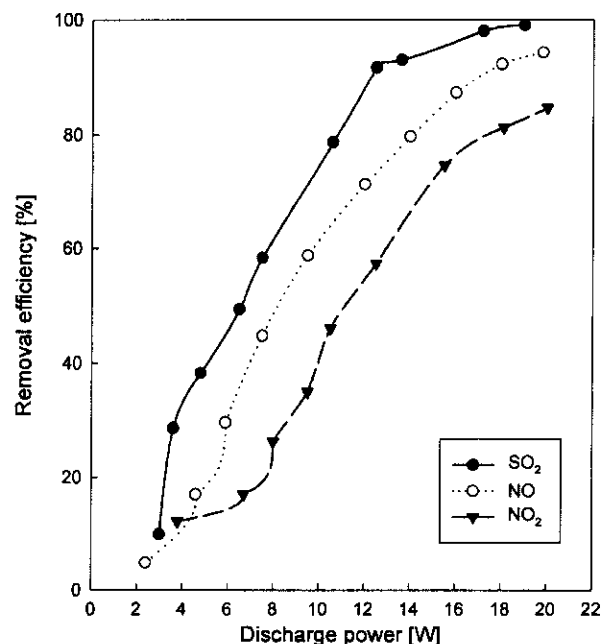


Fig. 4. Removal efficiency of each pollutants(C₀: 300 ppm, flow rate: 200 mL/min, frequency: 10 kHz, base gas: N₂, discharge electrode: W).

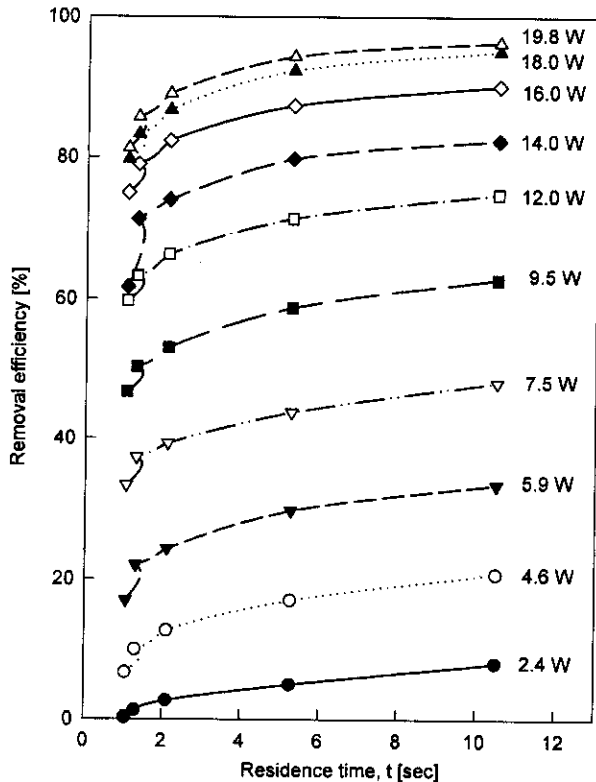


Fig. 5. Effect of residence time on removal efficiency of NO (C_{NO}^0 : 300 ppm, frequency: 10 kHz, base gas: N_2 , discharge electrode: W).

높은 분해율을 보였기 때문에 이후의 실험은 모든 전력 범위에서 안정된 제거율을 갖는 10 kHz를 기준 주파수로 하여 실험하였다.

Fig. 4는 유량이 200 mL/min, 초기농도가 300 ppm, 주파수 10 kHz에서 방전전력의 변화에 따른 NO, NO_2 및 SO_2 제거율을 구하여 비교한 것으로 SO_2 가 가장 제거율이 높았으며 NO 및 NO_2 의 순으로 제거율이 감소하였다. 이것은 SO_2 의 결합에너지(5.43 eV)가 가장 작고 NO (6.33 eV), NO_2 (7.03 eV)의 순으로 결합에너지가 커지기 때문에 분해하는데 필요한 에너지가 적게 소비되기 때문이라고 사료된다[7, 28]. 또한 SO_2 , NO_x 및 H_2S 의 분해제거율을 비교한 Chang 등[29]의 연구결과와 일치하였다.

3-2. 체류시간 및 농도의 영향

Fig. 5는 NO 가스의 체류시간을 1.05-10.5초로 변화시켰을 때 방전 전력에 대한 NO 가스의 분해제거율을 나타낸 것으로 이때 10 kHz의 주파수, 300 ppm의 초기농도 및 기준가스는 N_2 이었다. NO가스의 체류시간이 길수록 즉, 유량이 작을수록 제거율이 높게 나타났으며 이는 유량이 작을수록 반응기를 통과하는 체류시간이 증가하여 기준가스와 충돌할 수 있는 충돌주파수가 증가되어 반응에 필요한 에너지가 커지므로 라디칼이 많이 생성되어 NO가스와 반응하여 제거율이 높게 나타나는 것으로 사료되며[17, 18], 펄스방전 플라즈마에서 유량 150, 300 및 840 L/min로 변화시켜 NO_x 의 제거율은 입력전력과 체류시간에 의존한다는 角田[22]의 연구결과와 일치하였다. NO_2 와 SO_2 가스의 경우에도 Fig. 5와 동일한 조건에서 거의 비슷한 경향을 나타내었다.

Fig. 6은 NO가스의 초기농도를 100, 300, 500 및 1,000 ppm으로 변화시켰을 때 방전전력에 대한 NO가스의 분해 제거율을 나타낸 것으로 이때 10 kHz의 주파수, 200 mL/min의 유량 및 기준가스는 N_2 이었다. 초기농도가 작을수록 제거율이 높게 S자모양으로 나타났으며 이것은 초기농도가 작을수록 NO분자가 분해하는데 필요한 에너지가 커지기 때문이라고 사료된다. 이것은 기준가스와 충돌하여 생성된 $N\cdot$, $O\cdot$ 및

화학공학 제38권 제4호 2000년 8월

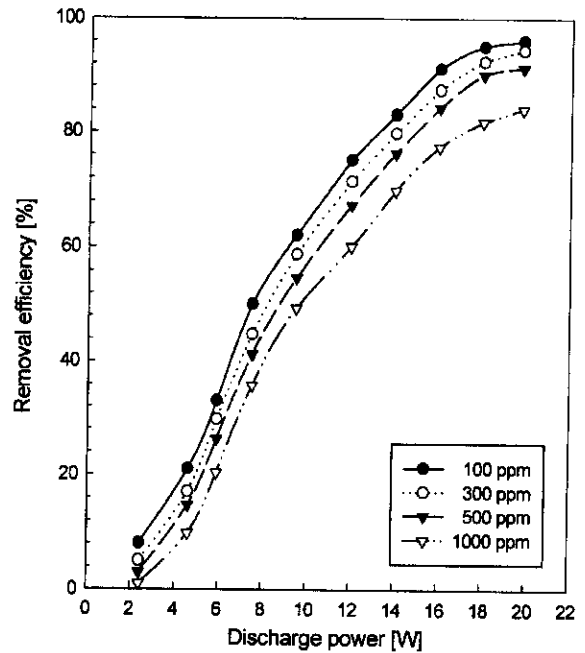


Fig. 6. Effect of initial concentration of NO on removal efficiency (flow rate: 200 mL/min, frequency: 10 kHz, base gas: N_2 , discharge electrode: W).

$OH\cdot$ 라디칼이 NO분자와 반응하거나 자유전자가 직접 NO와 충돌하여 반응할 수 있는 확률이 커지므로[23] 제거율이 높게 나타나는 것으로 사료된다[17, 22]. 이것은 펄스방전 플라즈마에서 초기농도 100, 150 및 200 ppm에서 NO_x 의 제거를 연구한 角田 등[22]의 연구결과와 일치하였고, NO_2 와 SO_2 가스의 경우에도 Fig. 6과 동일한 조건에서 거의 비슷한 경향을 나타내었다.

3-3. 전극재질 및 두께의 영향

Fig. 7은 NO_2 가스의 분해에서 분해전극의 재질을 텅스텐, 구리 및 알루미늄을 사용하였을 때 방전전력에 대한 NO_2 가스의 분해 제거율을

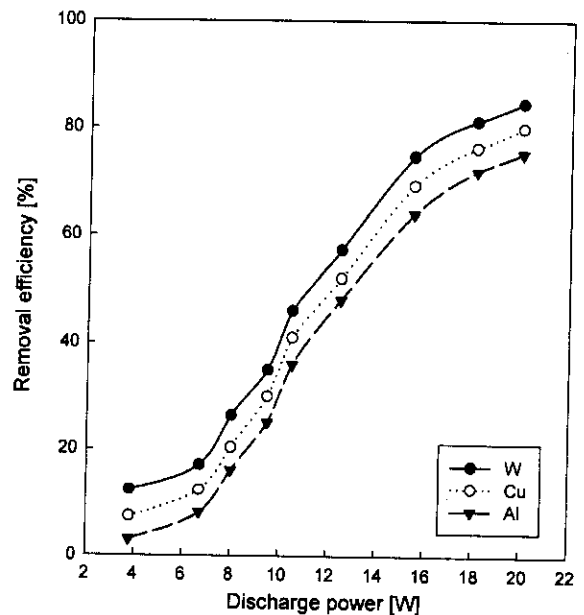


Fig. 7. Effect of electrode material on removal efficiency of NO_2 ($C_{NO_2}^0$: 300 ppm, flow rate: 200 mL/min, frequency: 10 kHz, base gas: N_2).

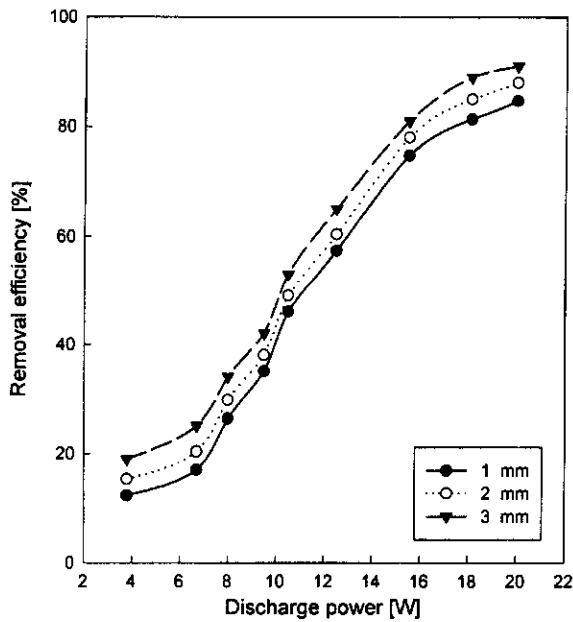


Fig. 8. Effect of thickness of electrode on removal efficiency of NO₂ (C_{NO₂}⁰: 1,000 ppm, flow rate: 200 mL/min, frequency: 10 kHz, base gas: N₂, discharge electrode: W).

나타낸 것으로 이때 주파수는 10 kHz, 유량은 200 mL/min, 기준가스는 N₂ 이었고 초기농도는 300 ppm이었다. 방전전극으로 텅스텐 전극을 사용하였을 때 가장 높은 제거율을 나타냈으며 이것은 전극재질의 용점과 전기저항이 높을수록 전극의 온도가 높아지므로 이온방전 즉, 플라스마가 발생하기 쉽고 용점이 낮을수록 전극의 오염도가 커져서 이물질이 전극표면에 침적되어 전극의 성능이 저하되기 때문이다[16, 24]. 실제로 상온과 2,000 K에서 전기저항을 비교하면 W(5.28, 58×10⁸ Ω·m), Al(2.65, 39×10⁸ Ω·m) 및 Cu(1.678, 33×10⁸ Ω·m)로 Cu와 Al의 결과가 일치하지 않았다[25]. 그러나 연면방전에서 전극재료의 flash over 전압을 비교할 때 Cu와 Al은 각각 66.5 및 68 kV[16]로서 Al의 경우 더 많은 에너지가 필요하므로 제거율이 떨어진다. 이것은 방전을 일으키는 에너지가 높게 나타나기 때문이라고 생각되어지며 Gasparik [24]의 연구와 일치하는 경향을 나타냈다. 또한, 방전전극 재질의 용점은 W(3,407 °C), Cu(1,085 °C) 및 Al(660.3 °C)로서 W는 용해되지 않기 때문에 전극표면적의 거칠기가 그대로 보존되므로 전극표면으로부터 자유전자가 많이 발생하여 제거율이 증가하게 되므로 용점과 제거율이 완전히 일치하였다[26]. 이러한 경향은 NO와 SO₂ 가스의 경우에도 동일하였다.

Fig. 8은 텅스텐 전극에서 전극의 굵기를 1, 2 및 3 mm로 변화시켰을 때 방전전력에 대한 NO₂가스의 분해제거율을 나타낸 것으로 이때 주파수는 10 kHz, 유량은 200 mL/min, 기준가스는 N₂이었고 초기농도는 300 ppm이었다. 3 mm의 전극을 사용하였을 때 가장 높은 제거율을 보였으며 이것은 전극의 굵기가 굵을수록 방전을 일으키는 방전 면적이 증가하여 제거율이 증가하는 것으로 사료된다[16].

3.4. 첨가물질농도의 영향 및 FT-IR 분석

Fig. 9는 메탄을 0.11, 0.22 및 0.44 vol%로 첨가하면서 SO₂가스의 분해제거율을 구한 것으로 이때 주파수는 10 kHz, 유량은 200 mL/min, 기준가스는 N₂이었고 초기농도는 300 ppm이었다. 메탄을 첨가한 양이 많을수록 분해제거율이 증가하여 12-20 W의 높은 전력에서는 99%의 제거율을 얻을 수 있었다. 이것은 메탄분자가 CH₃· 라디칼과 H· 라디칼로 분해되면서 이때 생성된 H· 라디칼과 O· 라디칼이 반응하여 SO₂

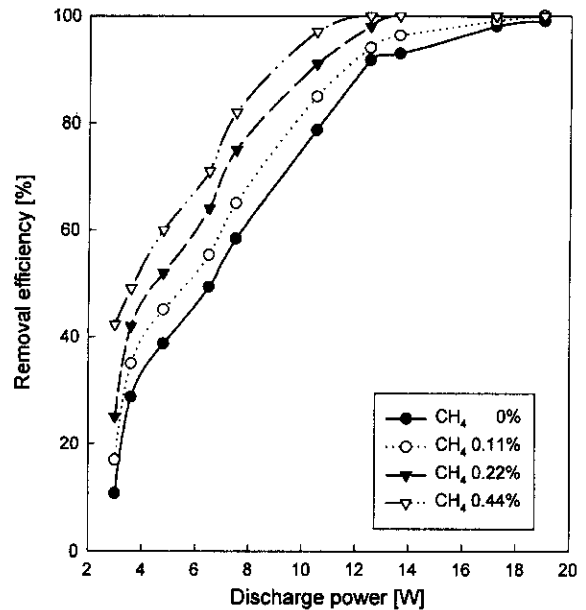


Fig. 9. Effect of additive CH₄ on removal efficiency of SO₂ (C_{SO₂}⁰: 300 ppm, flow rate: 200 mL/min, frequency: 10 kHz, base gas: N₂, discharge electrode: W).

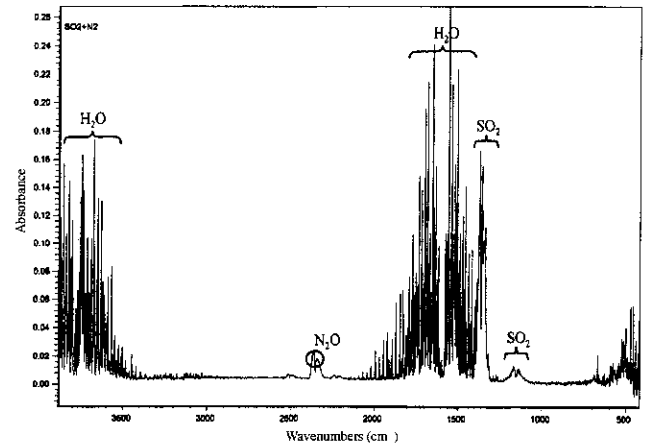


Fig. 10. Typical FT-IR spectrum for treatment of SO₂ and N₂ (10 kHz, SO₂: flow rate 200 mL/min, C_{SO₂}⁰: 500 ppm).

의 산화에 필요한 OH· 라디칼을 생성하므로 탄화수소의 농도가 커질수록 분해제거율이 증가한다고 사료된다[13]. NO_x의 경우도 비슷한 경향을 나타내었다.

Fig. 10은 기준가스로 N₂를 이용하여 초기농도 500 ppm SO₂ 가스를 200 mL/min의 유량으로 방전시켰을 때 SO₂의 제거율이 90%일 때의 FT-IR 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다. 1,136과 1,360.9 cm⁻¹에서 SO₂의 비대칭 신축진동을 확인하였고 N₂O와 H₂O(g)를 확인하였다. 분해 생성물에 미분해 SO₂가스, N₂와 O· 라디칼에 의한 약간의 N₂O가 나타나고 있었다.

3.5. 전력효율 평가

Fig. 11은 전력효율을 평가하기 위하여 농도변화에 따른 단위시간(sec), 단위전력(W)당 NO의 제거량(μg)을 나타낸 것으로 방전전력이 증가하면 단위전력당, 단위시간당 NO의 제거율은 초기에는 증가하나 최대분해값에 도달한 후 감소하며 최대분해값에 도달하는 분해량은 NO가스의 초기농도가 작을수록 낮아지는 것을 알 수 있었다. Fig. 11에서 알 수

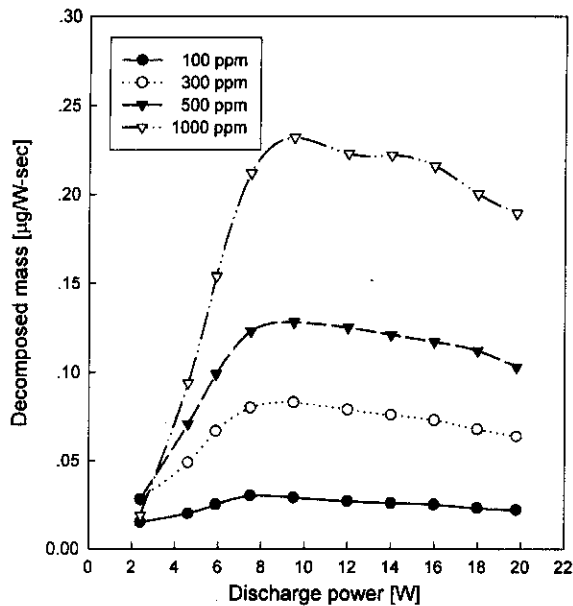


Fig. 11. Decomposed mass of NO per unit power and second(flow rate: 200 mL/min, frequency: 10 kHz, base gas: N₂, discharge electrode: W).

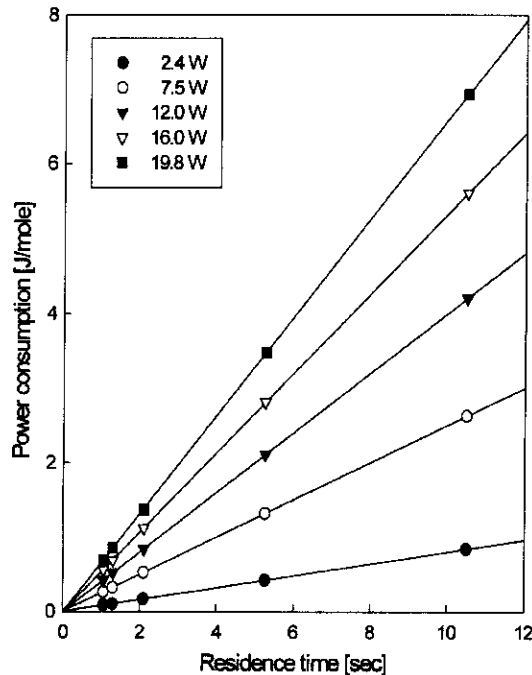


Fig. 12. Power consumption necessary to remove NO(C₀NO : 300 ppm, frequency: 10 kHz, base gas: N₂, discharge electrode: W).

있는 바와 같이 NO의 초기농도 1,000 ppm에서 9.5 W, 100-500 ppm의 경우 7-8 W에서 최대분해값을 갖고 있으므로 이때 전력효율이 제일 좋은 것을 알 수 있었다. 최고점 전의 영역은 분해에 필요한 에너지를 갖는 전자를 충분히 생성할 수 없는 영역이고, 최고점 후의 영역은 방전전력이 과잉으로 공급되어 필요없이 소비되어지는 전력이 많은 영역으로 생각되어진다[27]. Fig. 12와 동일한 조건에서 NO₂의 초기농도가 300-1,000 ppm의 경우 15.5 W에서, SO₂의 경우 초기농도 1,000 ppm일 때 11.5 W, 500 ppm일 때 4.9 W 및 100-300 ppm의 경우 3.7 W에서 최대 분해값을 나타내었다.

Fig. 12는 NO가스의 초기농도 300 ppm 주파수 10 kHz의 조건에서 입력전력을 증가시켰을 때 NO가스 1 mol을 분해하는데 필요한 분해에너지(J)를 체류시간에 따라 나타낸 것이다. 직선의 기울기는 NO가스 1 mol이 분해하면서 소비된 소비전력을 나타낸 것으로서 방전전력이 커질수록, 체류시간이 증가할수록 분해에너지가 증가함을 알 수 있었으며 연면방전에 의한 트리클로로에틸렌의 분해율을 연구하여 트리클로로에틸렌 1 mol을 분해하는데 필요한 소비전력이 체류시간에 따라 증가하고 방전전력이 증가할수록 분해에너지가 증가한다고 보고된 Oda 등 [17]의 연구와 일치함을 알 수 있었다. NO₂와 SO₂ 가스의 경우에도 Fig. 12와 동일한 조건에서 거의 비슷한 경향을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 특수 설계된 연면방전 전극을 통하여 방전시켜 발생하는 플라즈마에 의하여 NO, NO₂ 및 SO₂ 등 유해가스를 주파수, 체류시간, 농도, 전극재질 및 첨가물질의 농도 등을 변화시켜 분해제거실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 유해가스의 제거실험에서 10kHz의 주파수와 19.8, 20.0 및 19.0 W의 소비전력에서 최대 제거율은 각각 94.3, 84.7 및 99.0%이었으며 20 kHz이상의 고전압에서 주파수가 커질수록 기준가스의 전도성이 증가하여 연면을 따라 전류가 부분적으로 흐르기 때문에 제거율이 감소하였다. 결과적으로 단위 전력당 각 물질의 제거율을 비교하였을 때 SO₂ 5.21%/W, NO 4.76%/W 및 NO₂ 4.235%/W로 SO₂가 가장 높은 제거율을 나타내었으며 NO, NO₂의 순으로 제거율이 감소함을 알 수 있었다.

(2) 연면 반응기에서 유해물질의 체류시간이 길수록, 그리고 초기농도가 작을수록 충돌주파수가 커져서 제거율은 증가하였다. 방전전극에 대한 영향은 전극의 굵기가 굵을수록 제거율이 증가하여 본 실험의 경우 3 mm의 전극을 사용하였을 때 가장 높은 제거율을 나타내었고, 전극의 재질은 전기저항과 용점에 밀접한 관계를 갖고 있었으며 텅스텐을 사용한 경우 가장 높은 제거율을 보였으며 구리, 알루미늄의 순으로 제거율이 낮아졌다.

(3) 첨가물질의 영향에서는 메탄을 첨가할수록 제거율은 증가하였고, 제거율은 99%로 거의 완전히 분해할 수 있었다.

(4) 각 유해가스의 최대 제거율을 나타내는 최대 출력값 즉, 단위전력, 단위시간당 제거량의 최적 에너지는 NO의 경우 초기농도 1,000 ppm에서 9.5 W, 100-500 ppm에서 7-8 W의 최적출력값 및 최대제거율을 나타내었고, 이때 전력효율이 제일 좋은 것을 알 수 있었다.

참고문헌

- Greer, W. L.: *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **25**(3), 475(1989).
- Sheth, S. H.: *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **28**(4), 970(1992).
- Masuda, S.: "Non-Equilibrium Plasma Chemical Process PPCP and SPCP for Control of NO_x, SO_x and Other Gaseous Pollutants," Proc. 4th Int Conf. on Electrostatic Precipitation, 615(1990).
- Oda, T., Takahashi, T., Motohoshi, H. and Masuda, S.: *Proceedings of the Institute of Electrostatics(Japan)*, 15a, C1, 1(1990).
- Oda, T., Kumata, A., Tanaka, K., Takahashi, T. and Masuda, S.: *J. Electrostatics*, **35**, 93(1995).
- Xiyao, B., Chengwu, Y., Henguan, L., Zhitao, Z. and Mindong, B.: *Proceedings of the Institute of Electrostatics(Japan)*, 22a, C6, 507(1992).
- Xiyao, B., Mindong, B., Chengwu, Y., Zhitao, Z. and Yanling, Z.: *Proceedings of the Institute of Electrostatics(Japan)*, 22a, C5, 503(1992).
- Furuta, S. and Mizuno, A.: *Proceedings of the Institute of Electrostatics*

- (Japan), 3a, C7, 5(1993).
9. Obama, S., Suzuki, E., Okazaki, K. and Mizuno, A.: Proceedings of the Institute of Electrostatics(Japan), 15a, C3, 9(1989).
 10. Suzuki, E., Obama, S., Okazaki, K. and Mizuno, A.: Proceedings of the Institute of Electrostatics(Japan), 15a, C4, 13(1990).
 11. Takahashi, T., Tada, K. and Oda, T.: Proceedings of the Institute of Electrostatics(Japan), 15a, B4, 11(1997).
 12. Shimizu, K., Matsuoka, T. and Mizuno, A.: Proceedings of the Institute of Electrostatics(Japan), 25p, B5, 271(1997).
 13. Mizuno, A., Kim, H. H., Shimizu, K., Tanaka, S. and Yamamoto, T.: "Experimental Approach to Enhance Efficiency of Non-Thermal Plasma in Flue Gas Cleaning," Proc. of NEDO Symp. on Non-Thermal Discharge Plasma Technology for Air Pollution Control, 1(1997).
 14. Kanazawa, S., Chang, J., Round, G. F., Sheng, G., Ohkubo, T., Nomoto, Y. and Adachi, T.: "Reduction of NO_x from Combustion Flue Gases Radical Shower Techniques," Proc. of NEDO Symp. on Non Thermal Discharge Plasma Technology for Air Pollution Control, 44(1996).
 15. Van Veldhuizen, E. M.: "SO₂ and NO_x Removal using Transient Atmospheric Discharge," Proc. of NEDO Symp. on Non Thermal Discharge Plasma Technology for Air Pollution Control, 65(1997).
 16. J. of Electrostatics(Japan), Discharge Handbook Press Committee: "Discharge Handbook," Tokyo(1973).
 17. Oda, T., Takahashi, T., Watanabe, R. and Kohzuma, S.: "Decomposition of Dilute Trichloroethylene by Non-Thermal Plasma-Frequency Dependence and Environmental Effect," Proc. of NEDO Symp. on Non Thermal Discharge Plasma Technology for Air Pollution Control, 49(1997).
 18. Oda, T., Takahashi, T., Yamashita, R. and Ohno, T.: "Non-Thermal Plasma for VOCs Decomposition and NO_x Removal in Flue Gas," Proc. of NEDO Symp. on Non-Thermal Discharge Plasma Technology for Air Pollution Control, 1(1996).
 19. Ito, T.: *J. of Electrostatic*, 2(1), 2(1997).
 20. Ko, H. S., Park, C. Y. and Kim, K. H.: *The Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers*, 10(8), 807(1997).
 21. Lee, S. B. and Sin, I. C.: "Basic Electronic Engineering Laboratory," Yeon Hak Press, Seoul(1991).
 22. Shimizu, T., Kakoda, W. and Mizuno, L.: Proceedings of the Institute of Electrostatics(Japan), 97, 16p, B5, 233(1997).
 23. Mätzing, H.: "Chemical Kinetics Model of SO_x/NO_x Removed by Electron Beam," NATO ASI Series Part B, G34, 59(1993).
 24. Gasparik, R., Gasparikova, M., Ihara, S., Satoh, S. and Yamabe, C.: "Comparison of Tungsten, Copper, Stainless and Molybdenum Used as HV Electrodes in Wire-to-Plane System Designed for NO_x Treatment," Proc. of NEDO Symp. on Non-Thermal Discharge Plasma Technology for Air Pollution Control, 143(1997).
 25. Dyos, G. T. and Forrel, T.: "Electrical Resistivity Handbook," ShortRun Press Ltd., Great Britain, Stevenage(1992).
 26. Dean, J. A.: "Lange's Handbook of Chemistry," McGRAW-HILL, INC. 14th/ed, (1992).
 27. Woo, I. S., Hwang, M. H. and Yamaguma, S.: *Journal of the Korean Institute for Industrial Safety*, 11(4), 79(1996).
 28. Ito, T., Kishida, H., Ehara, Y. and Miyamoto, H.: Proceedings of the Institute of Electrostatics(Japan), 94, 25p, B1, 255(1994).
 29. Chang, J. S., Park, J. Y., Tomicic, I. and Round, G. F.: "Simultaneous Removal of Acid Gases from Combustion and Incineration Flue Gases by corona Discharge Radical Shower Systems," Proc. of NEDO Symp. on Non-Thermal-Discharge Plasma Technology for Air Pollution Control, 26(1997).