

## Wire-Plate 반응기에서 펄스 코로나 방전을 이용한 탈황 탈질에 관한 연구

신원호\*, 송영훈, 김한석, 최연석, 김석준  
한국기계연구원 PDSN 사업단

### A Study on the Removal of SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> by a Pulsed Corona Discharge in the Wire-Plate Reactor

Wan-Ho Shin, Yong-Hoon Song, Han-Seok Kim, Yeon-Seok Choi, Seok-Joon Kim  
Korea Institute of Machinery & Materials

**Abstract** - This paper presents the results of laboratory experimentals to remove SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> by a pulsed corona discharge in the wire-plate reactor. A rotating spark gap switch was used to generate the pulse by chopping the dc high voltage. Repetition frequency of the pulse was 60Hz and rising time of 50ns. The photo pictures of positive streamer corona taken by ICCD camera, pulse voltage and current were measured using a digital oscilloscope. Simultaneous effects of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> injection and heterogeneous chemical reactions on nonthermal plasma process to remove SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> from flue gas were investigated in the present experimental study

#### 1. 서론

화력발전소와 산업체에서 대량으로 배출되는 아황산가스(SO<sub>2</sub>) 및 질소산화물(NO<sub>x</sub>)은 산성비와 호흡기 질환 등의 심각한 환경공해를 유발하며, 이들 유해가스를 제거하기 위한 기존의 방법으로는 습식세정 공정과 선택적 촉매환원법 등이 있으나 이들 공정은 폐수 및 폐기물배출 등의 2차 공해를 유발하기 때문에 이를 다시 처리 할 수 있는 대규모의 부대설비 시설로 인한 공간점유 및 설치원가 상승등의 문제와 두 종류 이상의 유해가스를 동시 처리 할 수 없는 단점이 있다.

이에 비해 플라즈마 탈황 탈질 시스템은 플라즈마 방전화학을 이용하여 두가지 유해가스를 2차 오염원 없이 동시 처리 가능하고 초기 투자비용이 기존공정 대비 약 40%에 불과한 건식공정이고, 부산물로는 농업에 사용될 수 있는 유안/초안 비료 생성 등의 기술의 장점 및 경제성 때문에 이 공정에 대한 많은 연구를 수행하고 있다.<sup>(1-5)</sup>

종래의 연구는 스트리머 코로나 분포가 균일하다는 장점 때문에 실험실 규모의 wire-cylinder, packed-bed형 등의 반응기를 대상으로 하였으나 이를 대형 사업장에 적용했을 경우 압력손실 및 유지보수등의 기술적 문제가 있어,<sup>(6)</sup> 산업용 플라즈마 공정의 실용화를 위해 산업용 전기 집진기 반응기와 동일한 wire-plate 반응기를 실험에 사용함으로써 실용화된 플라즈마 반응기의 설계자료로 이용할 수 있는 연구의 필요성이 제기되었다.

따라서, 본 연구에서는 wire-plate 반응기에 로타리 스파크 갭(rotary spark gap) 스위치 방식을 적용한 스트리머(streamer) 펄스 코로나 방전에 의해 형성된 저온 플라즈마를 이용 유해가스를 동시 처리할 수 있는 실험적 연구를 수행하였으며, 펄스 방전 플라즈마는 펄스 최대 전압 50kV, 펄스 상승 시간(rising time) 50ns, 반복율 60Hz의 스트리머 코로나를 발생시켜 디지털 오실로스코프와 ICCD카메라를 이용 펄스파형을 측정하였고 스트리머 코로나 분포를 가시화 하였다.

본 연구에서 행한 유해가스 제거실험은 일반적인 습식 및 건식공정에

서 처리하기 곤란한 NO<sub>x</sub> 및 SO<sub>2</sub> 가스의 동시 제거를 위하여 NO<sub>x</sub> 및 SO<sub>2</sub>를 유안 초안으로 변화시키는 실험을 행하여 NO<sub>x</sub> 및 SO<sub>2</sub>의 제거율을 계속하였으며, 효율적 플라즈마 전기에너지를 이용하기 위하여 첨가제인 탄화수소 계열의 에틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)가스를 첨가하여 NO가스 제거에 대한 효율향상 실험을 수행하여 wire-plate 반응기에서 펄스 코로나 방전을 이용 유해가스의 동시처리에 대한 유효성을 입증하였다.

#### 2. 실험방법 및 구성

그림 1은 가스처리 유량이 최대 15Nm<sup>3</sup>/hr인 플라즈마 탈황탈질 실험 장치의 개략적인 구성도이다.

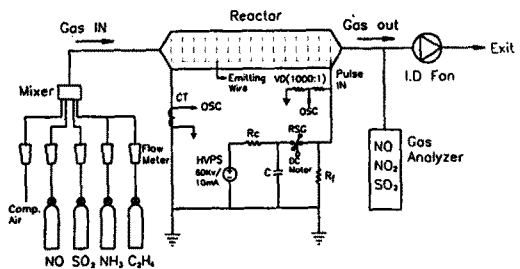


그림1. 실험장치 구성도

본 실험에서는 실제 배가스 대신 압축 공기 및 공업용 실린더가스를 유량계와 혼합통(Mixer)을 이용하여 SO<sub>2</sub> 및 NO<sub>x</sub> 가스 혼합비율을 각각 433ppm 및 212ppm까지 조성하여 실험하였으며 가스측측은 화학발광법(Cheilmiluminescence : ROTOK Co.) 및 NDIR법(정 Eng.)을 이용 계속하였다. 본 실험에서 제작된 반응기의 제반 사양은 현재 산업용으로 사용되고 있는 전기집진기의 일반적인 설계기준을 기초로 한 것으로서 반응기 길이 2m, 방전봉 길이 20cm 및 직경 1.2mm, 방전봉 수는 19개, 봉 간격은 10cm이며 재질은 스테인레스를 사용하였다.

전원공급 장치로서는 Cascade 방식을 적용한 직류 고전압 전원 장치를 이용 RC 충방전을 이용한 펄스형성 회로와 로타리 스파크 갭(rotary Spark gap)방전장치를 이용 그림2와 같은 펄스전압(rising time : 50ns, repetition frequency 60Hz) 및 전류를 발생시켜 wire-plate반응기에 인가하였다. 펄스전압 및 전류 측측은 1000:1 고전압 분압기

(Tektronix P6015)와 CT(Current transformer : Tecktronix P6021)를 사용 디지털 오실로스코프(Gould 475)로 측정하였다.

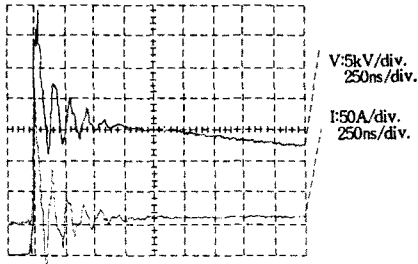
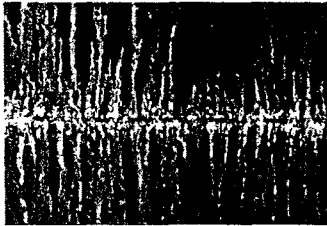


그림 2. 펄스 전압 및 전류파형

그림 3은 wire-plate 반응기에 펄스전압 및 직류전압을 인가했을때 ICCD 카메라를 이용하여 코로나방전 현상을 촬영한 것으로 사진에서 보는 바와 같이 양극 스트리머 코로나를 이용한 경우가 플라즈마의 공간적인 분포가 확장되어 탈황 탈질에 화학반응 구역이 상대적으로 광범위함을 알 수 있다.



(a) 스트리머 코로나 (positive pulse 22 kV)



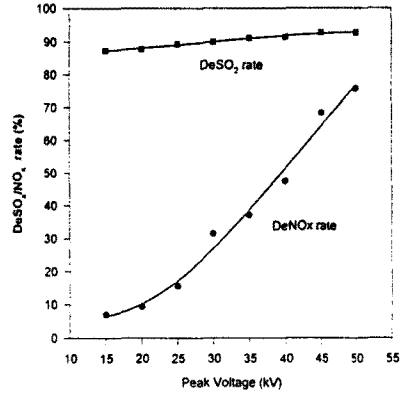
(b) 글로우 코로나 (positive DC 24 kV)

그림 3. ICCD 카메라로 촬영한 코로나 방전 현상

### 3. 실험 결과 및 분석

그림 4는 펄스전압에 따른 탈황 및 탈질율을 제시한 것으로 상변화 화학반응(heterogeneous chemical reaction)<sup>(7)</sup>을 일으키기 위하여 아황산 가스( $SO_2$ :483ppm), 암모니아( $NH_3$ :1200ppm) 및 질산화가스( $NOx$ : $NO$  178+ $NO_2$  34ppm)를 주입하고 펄스전압을 인가했을 때 반응기내의 활발한 상변화 반응의 결과로 많은 입자상의 암모늄염이 쉽게 관찰되었으며 전력공급을 최대 50kV로 증가시켰을 때 탈황율 90%이상 탈질율 75%까지 얻을 수 있었다.

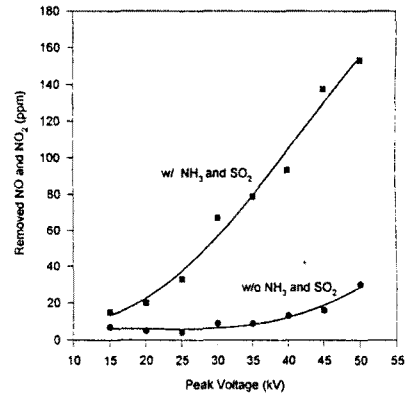
그림 5는 상변화 화학반응이 탈질율에 미치는 영향을 살펴본 것으로, 탈황 탈질이 동시에 처리될 경우와 탈질만이 처리될 경우의 탈질율을 비교하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 탈황과 탈질이 동시에 처리되어 상변화 화학반응이 활발할 경우 탈질만을 처리한 경우에 비해 매우 높



Initial [NO]: 178 ppm, [NO<sub>2</sub>]: 34 ppm, [SO<sub>2</sub>]: 483 ppm  
[NH<sub>3</sub>]: 1200 ppm, [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]: 300 ppm

그림 4. 인가전압에 따른 탈황 및 탈질율(유량 6Nm<sup>3</sup>/hr)

은 탈질율을 보이고 있음을 알 수 있다. 탈질만을 처리한 경우 계속된 NOx의 구성은 거의가 NO<sub>2</sub>로 (약88%) 이는 본 실험에서 방전화학반응의 주된 역할은 NO를 NO<sub>2</sub>로 산화시키는데 있는 반면에, 대부분의 NO<sub>2</sub>는 상변화를 수반하는 화학반응을 통해 제거됨을 보여준다.



Initial [NO<sub>2</sub>]: 210 ppm, [NH<sub>3</sub>]: 1200 ppm, [SO<sub>2</sub>]: 483 ppm

그림 5. 상변화 화학반응에 있어서 인가전압에 따른 탈질율 (유량 6Nm<sup>3</sup>/hr)

그림 6은 앞서의 실험과는 달리 SO<sub>2</sub>와 NH<sub>3</sub>를 주입하지 않고 NO가 180ppm일때 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>주입량에 따라 NO 산화율을 제시한 것으로 인가전압과 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 주입량에 따라 제거율이 상당히 증가됨을 보여주고 있다. 본 실험에서의 처리가스 온도는 상온(15°C)이고 가스처리량은 6Nm<sup>3</sup>/hr로 유지하였다. 화학물의 첨가는 전기에너지를 상당히 절감할 수 있으나 결국 운전비용의 상승을 의미하므로 향후 연구과제로 보다 저렴한 탈황소의 첨가 및 첨가방식의 개발이 요구된다.

그림 7은 동일한 전원공급(50kV) 조건에서 배가스내 NO 농도가 185ppm, 입력 전기에너지가 135W, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 투입량이 300ppm일때, 처리가스유량 증가에 따른 NO제거율 및 단위 유량당 전기에너지 소비율을 보여주고 있는데 처리가스량에 따라 NO제거율이 완만히 감소함을 알 수 있다. 유량 15Nm<sup>3</sup>/hr일때 NO제거율은 65% 단위 유량당 소비전력은 9Wh/Nm<sup>3</sup>을 나타내는데 이태리의 ENEL 실험에서<sup>(1)</sup> 탈질율 55-60%로 운전시 소모한 전기에너지는 발전소 발전량의 약 5%에 해당하는 12-15Wh/Nm<sup>3</sup>이었다. 따라서, 본 실험에서 사용된 CH계열 가

스의 주입 및 상변화 화학반응과 같은 기술을 실용화 할 경우 플라즈마 탈황 탈질 공정의 경제성은 더욱 높을 것으로 보여진다.

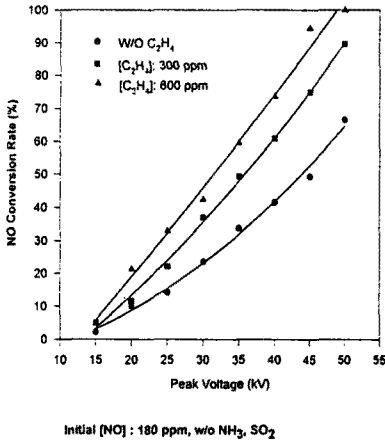


그림 6. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 주입량과 인가전원에 따른 NO 제거율

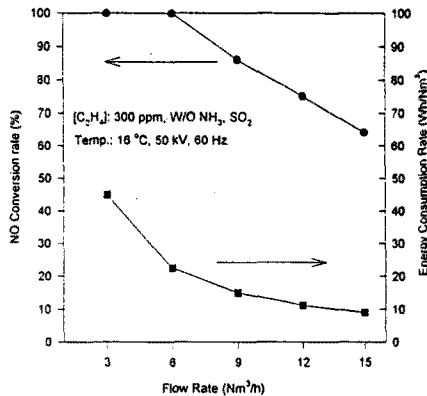


그림 7. 가스 유량당 NO 제거율과 소비전력 비율

#### 4. 결 론

wire-plate 반응기에 펄스전압을 인가하여 발생된 저온 플라즈마를 이용하여 유해가스를 처리하기 위해 수행한 본 연구결과는 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 산업용 전기집진기의 설계기준을 근거로 wire-plate 반응기를 제작하여 탈황 탈질을 동시에 수행한 유해가스 제거실험은 기존의 습식 및 건식공정에서 곤란하였던 NO<sub>x</sub> 및 SO<sub>2</sub>가스의 동시제거가 가능함을 알 수 있었고 90% 및 80%의 탈황 탈질율을 각각 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

2. 플라즈마 탈황 탈질의 운전소비전력은 지금까지 화력발전소 발전량의 5% 정도로 알려져 왔으나 상변화 화학반응 및 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>의 첨가로 인해 운전전력 소비량이 3%이내로 감소될 수 있음을 알 수 있었다.

3. 탈황 및 탈질을 동시에 수행할 경우 NO<sub>x</sub>의 제거율은 급격히 증가하였고, 처리가스가 증가에 따라 탈질율이 완만하게 감소됨을 알 수 있었다.

향후의 연구과제로는 본 실험에서 사용된 펄스발생기는 로타리 스파크 갭 방식으로 이는 전원공급 장치를 통해 실제로 코로나 에너지로 변환되는 에너지는 불과 20% 이내로 평가되고 있어<sup>(4)</sup> 전력손실이 적고, 실 적용에 가능한 대용량화, 장시간의 운전이 가능한 전원공급 장치의 개발 및 소비전력 절감을 위한 DC 전력의 동시인가 기술의 연구가 요구된다.

#### < 참고문헌 >

- Giorgio Dinelli, Lugio Civitano and Masimo Rea, "Industrial Experiments on Pulse Corona Simultaneous Removal of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> from Flue Gas", IEEE Trans. on Appl., Vol.26, No.3, pp.635-541, 1990
- Senichi Masuda, Hideyuki Nakao, "Control of NO<sub>x</sub> by Positive and Negative Pulsed Corona Discharges", IEE Trans. on Appl. Vol.26, No.2, pp.374-383, 1990
- J.S Chang, et al, "Corona Discharge Process", IEEE Trans. on Appl, Vol.19, No.6, pp.1152-1166, 1991
- Akira Mizuno, et al, "NO<sub>x</sub> Removal Process using Pulsed Discharge Plasma", IEEE Trans. on Appl. Vol.31, No.5, 1995
- Satoshi Furuta, et al, "Reactive Absorption of NO<sub>x</sub> using Wet Discharge Plasma Reactor", IEEE Trans. on Appl. Vol.31, No.6, 1995
- J.S Chang, "Energetic Electron Induced Plasma Processes for Reduction of Acid and Greenhouse gases in Combustion flue gas", NATO ASI Series, Vol.G34, Part A, pp1-32, 1992
- Civitano, L., "Industrial Application of Pulsed Corona Processing to flue gas", NATO ASI Series, Vol.34, Part B, pp.103-130, 1992