

연소가스내 탈황탈질처리를 위한 저온 플라즈마 기술

송 영훈, 신 완호, 김 석준, 장 길홍⁽¹⁾

한국기계연구원, 열유체 시스템 연구부
한국중공업, 기술연구원⁽¹⁾

Non-Thermal Plasma Technique for Removing SO₂ and NO_x from Combustion Flue Gas

Keywords : combustion flue gas (연소가스), non-thermal plasma (저온 플라즈마),
DeSO_x/DeNO_x (탈황탈질), hydrocarbon (탄화수소), heterogeneous phase chemical
reactions (상변화를 수반하는 화학반응)

Abstract : Industrial-scale pulse corona process to remove SO₂ and NO_x simultaneously from combustion flue gas has been studied. The pilot plant built in the present study treats 2,000 Nm³/hr of flue gas from a boiler. The geometry of the pulse corona reactor is similar to that of an electrostatic precipitator commonly used in industry. A thyatron switch and magnetic pulse compressors, which can generate up to 130 kV of peak pulse voltage and up to 30 kW of average pulse power, have been used to produce pulsed corona. The removal efficiencies of SO₂ and NO_x with the present process are maximum of 95 % and 85 %, respectively. Electrical power consumption to produce the pulsed corona, which has been one of the major difficulties to apply this process to industry, has been evaluated in the present study. The results showed that the power consumption can be reduced significantly by simultaneous addition of hydrocarbon injection and heterogeneous phase reactions to the process.

1. 서론

화석연료를 연소시킬 때 배출되는 아황산가스(SO₂) 및 질소산화물(NO_x: NO 및 NO₂)은 산성비, 스모그, 호흡기질환을 일으키는 것으로 알려져 있으며, 현재 우리나라를 비롯한 세계 각국에서는 이들 대기오염물질의 배출규제를 계속 강화하는 추세에 있다. 이에 따라 우리나라의 경우도 화력발전소 및 제철소와 같은 대규모 연소가스 배출 사업장을 중심으로 탈황 및 탈질설비의 설치가 불가피해짐에 따라, 국내의 중공업회사를 중심으로 탈황탈질 설비에 대한 기술개발 및 도입이 활발한 상황에 있다. 현재 산업에 실제 적용되고 있는 대표적인 대형 탈황설비로는 습식 탈황설비를 들 수 있으며, 탈질설비로는 선택적 촉매환원법 (Selective Catalic Reduction)이 주로 적용되고 있다.

이와 같이 기존에 개발된 탈황탈질 설비기술이 산업에 적용되기 시작한 가운데, 최근에는 향후에 기존의 탈황탈질 기술을 대체할 수 있는 기술로서 저온 플라즈마 특히 펄스 코로나 기술을 응용한 탈황탈질 동시공정에 대한 연구가 국내외의 여러 연구기관에서 수행되고 있다[1, 2, 3,

4, 5]. 이처럼 펄스 코로나를 이용한 탈황탈질 공정개발연구가 활발한 이유는 본 공정이 다음과 같은 기술 및 경제적 장점이 부각되고 있기 때문이다. 1) 펄스 코로나 공정은 설치면적 및 설치비용이 기존의 습식탈황공법에 비해 약 60 % 가량 저렴하고, 2) 2 차 폐수가 발생되지 않는 건식 공정이며, 3) 전기 집진 기술과의 연계를 통해 탈황, 탈질 및 집진을 동시에 한 시스템에서 처리할 수 있고, 4) 최종 부산물로서 유안/초안비료를 생성하고 있다[1, 2].

저온 플라즈마 탈황탈질 공정은 이상과 같은 기술 및 경제적인 장점에도 불구하고, 현재까지는 산업에 실제 적용이 되지 않은 기술에 머물러 있으며, 실적용이 되기 위한 최대의 기술과 제종의 하나로 운전전력의 절감을 들 수 있다. 예를 들면, '80년대 후반 이태리 국립전력회사(ENEL)에서는 본 기술을 실용화하기 위해 연소가스 처리량이 1,000 Nm³/hr인 파일럿 플랜트 실험을 수행하였는데, 본 공정이 발전소 발전량의 약 5.4 %의 전력을 소모한 것으로 나타나 본 공정의 운전전력이 과다하다는 문제점을 보고하였다[1]. 한편, ENEL의 실험 이후, 최근들어 운전전력의 절감을 위한 여러 연구가 시도되었는데, 특히 1) 반응기에 탄화수소계열 가스의 첨가한 공정 및 2) 상변화를 수반하는 화학반응을 반응기내에서 발생하는 기술이 운전전력을 절감하는데 효과적이었음이 알려지게 되었다. Vogtlin et al. [6] 및 Mizuno et al. [7] 등은 디젤엔진에서 배출되는 배연가스의 탈질공정에 탄화수소를 첨가할 경우 탄화수소가 방전반응을 거치면서 OH 라디칼을 재순환시켜 NO의 산화를 추가적인 전력의 투입이 없이도 증가시킬 수 있음을 입증하였고, Civitano[8]는 상변화를 일으키는 화학반응이 탈황 및 탈질공정을 보다 쉽게 수행할 수 있음을 소규모 실험을 통해 밝힌 바 있다.

본 연구에서는 이상과 같이 소규모 실험을 통해 원리가 보고된 운전전력 절감기술들을 대형 화력발전소의 탈황탈질 공정에 실제로 적용하기 위해 수행되었으며, 이에 따라 지금까지 각각 적용되어온 두 가지 운전전력절감 기술을 동시에 파일럿 플랜트에 적용하여 탈황탈질성능과 운전전력의 평가를 수행하였다. 이 밖에도 본 연구에서는 펄스 코로나 공정을 실용화하는데 필수적인 기술로 알려진 1) 공정의 대형화, 2) 대용량 펄스발생기 개발, 3) 반응후 발생될 수 있는 유해가스의 제거기술 등을 아울러 개발하기 위해 수행되었다. 공정의 대형화 기술을 얻기 위해 본 연구에서는 시간당 가스처리량이 2,000 Nm³/hr인 파일럿 플랜트를 개발하여 실험을 수행하였으며, 플랜트 실험에 병행하여 시간당 가스처리량이 20 Nm³/hr인 소형 실험장치에서 파일럿 플랜트의 운전 및 설계조건을 결정하였다. 본 파일럿 플랜트 실험에서 사용된 대용량 펄스발생장치는 포항 공대 입자가속기 센터에서 개발한 것으로, 직류전원장치, 싸이라트론 및 자기펄스압축장치로 구성되어 최대 30 kW의 펄스전력을 공급할 수 있도록 하였다[9]. 지금까지 펄스 코로나 공정에 적용되어온 펄스 발생장치는 펄스 스위치의 수명이 짧은 것으로 알려진 스파크 갭 (수명:10⁶ 번 펄스) 혹은 싸이라트론 (수명: 10⁹ 번 펄스)이었으나, 이 경우 약 150 Hz의 반복율로 운전할 경우 각각 수 시간 혹은 2-3 개월의 수명에 불과하다. 이에 따라 본 실험에서는 펄스폭이 나노초 범위일 경우 권장되고 있는 자기펄스압축장치를 사용하여[10], 스위치의 수명을 최소 6 개월 이상으로 증가시키고자 하였다.

2. 펄스 코로나 공정

본 파일럿 플랜트의 코로나 반응기 내부에는 1) 저온 플라즈마 화학반응, 2) 상변화를 수반하는 화학반응, 3) 화학첨가제에 의한 반응 등 다양한 반응이 공존하고 있다. 펄스 코로나 방

전에 의한 저온 플라즈마 화학반응을 일으키기 위해 본 실험에서는 반응기의 형상을 산업용 전기 집진기에 사용되는 wire-plate형 전극구조와 동일한 형상의 wire-plate형 전극을 사용하였다. wire-plate형 반응기에서 펄스 코로나를 발생시키기 위해서는 펄스폭이 수 백 나노초인 펄스전력을 공급하며, 이 때 펄스전압의 형상은 성능에 커다란 영향을 미치고 있다.

그림 1은 탈황탈질 공정에서 사용하는 스트리머 코로나와 집진기에 일반적으로 사용하는 코로나 방전의 형상을 촬영하여 대비한 것으로, 여기서 사용된 카메라는 빛을 100만 배까지 증폭시킬 수 있는 Intensified CCD 카메라(Princeton Instrument 사 제품)이다. 그림 1은 wire-plate형 전극에서 코로나를 가시화시킨 것으로 직류전원을 공급할 경우 코로나가 wire주변에만 형성되는 반면에, 펄스전력을 공급할 경우 발생된 전자들의 에너지가 커서 코로나가 반응기 내부를 가득 채우는 것을 볼 수 있다.



그림 1. ICCD 카메라로 촬영된 코로나 형상, (a) 펄스전력을 공급한 경우의 스트리머 코로나
(b) DC전력을 공급한 경우의 코로나

그림 1에서 보는 바와 같이 발생된 스트리머 코로나는 반응기 내부에 1-20 eV의 에너지를 갖는 전자들을 발생하며, 이들 전자들은 배가스중에 포함된 산소(O_2), 질소(N_2), 수분(H_2O) 등과 반응하여 산화력이 강한 O, OH 라디칼을 발생한다. 산화력이 강한 라디칼은 SO_2 및 NO_x 를 산화시켜 에어로졸 형태의 산성염을 만들며, 이들 산성염은 암모니아 (NH_3)를 주입하여 최종적으로 중성염인 유안초안비료를 만들게 된다. 중성염은 작은 입자상이며 이들은 쉽게 집진기술에 의해 포집된다. 상변화를 수반하는 화학반응은 에어로졸 형태의 산성염 표면, 혹은 반응기 내부에 배가스내의 수분이 응축된 액막의 표면에 기체상의 NO_2 가 액체상에 흡수반응을 일으키는 과정을 말하며, NH_3 를 공정에 주입할 경우 수막 혹은 액적은 알카리성이어서 흡수과정은 매우 빠르게 진행된다.

3. 파일럿 플랜트 실험

그림 2는 본 연구에서 개발된 파일럿 플랜트의 사진으로, 본 파일럿 플랜트는 1) 보일러, 2) 열교환기, 3) 코로나 반응기, 4) 전기집진기, 5) 기타 계측 및 부속 시스템, 그리고 6) 펄스발생

기 등으로 구성되어 있다. 경유를 연료로 사용하는 보일러는 최대 2,000 Nm³/hr의 배가스를 코로나 반응기에 공급하기 위해 설치되었으며, 배가스의 화학조성은 73 %의 N₂, 13 %의 CO₂, 6 %의 O₂, 8 %의 H₂O, 50 ppm의 NO, 그리고 수 ppm 내외의 SO₂ 및 NO₂로 구성되었다. 실제 석탄화력발전소에서 배출되는 SO₂ 및 NO의 농도는 경우 보일러에서 배출되는 농도보다 상당히 높은 수 백 ppm임을 고려하여, 실험시 이들 가스의 농도를 얻기 위해 SO₂ 및 NO를 가스 실린더를 사용하여 별도로 코로나 반응기 입구에서 공급하였다. 경유보일러의 배가스 온도는 약 190 °C 정도이며, 열교환기를 사용하여 실험시 코로나 반응기에 투입되는 배가스의 온도를 최저 100 °C까지 조절할 수 있도록 하였다.

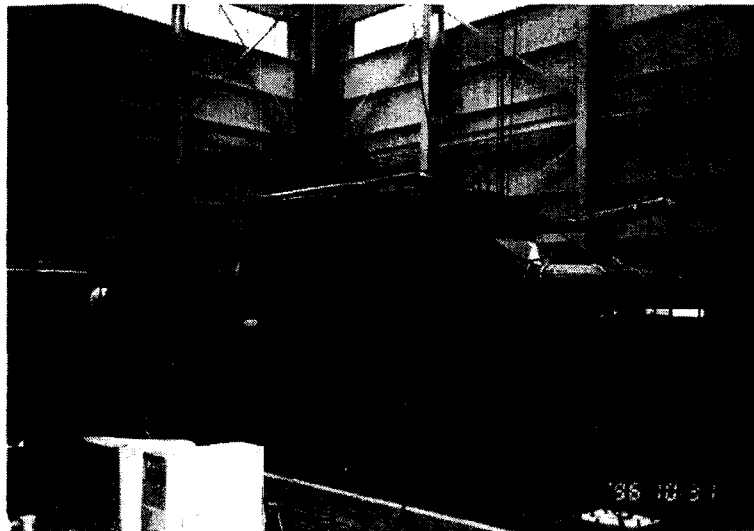


그림 2 플라즈마 탈황탈질 시스템 전면도

저온 플라즈마를 발생하기 위한 코로나 반응기의 종류에는 wire-plate, wire-cylinder, packed-bed 반응기, silent discharge 반응기 등이 있는데, 화력발전소와 같은 대용량 공정에 본 기술을 적용하기 위해 반응기의 압력손실이 적고, 유지보수가 편리한 wire-plate형 반응기 형식을 본 파일럿 플랜트에서는 채택하였다. 본 파일럿 플랜트에서 사용된 펄스발생장치의 사양은 피크 전압이 최대 130 kV, 평균출력이 최대 30 kW, 펄스반복율이 최대 200 Hz였다. 펄스발생기를 코로나 반응기에 연결하기전에 무유도저항(24 Ω)을 연결하여 펄스발생기의 전력효율을 측정한 결과, 본 펄스발생기는 부하에 입력된 전력의 80 %를 공급할 수 있는 것으로 나타나 전력 효율이 15 -20 % 수준에 머물러 있는 것으로 보고된 다른 형태의 펄스발생기에 비해 매우 높은 효율로 전력을 공급할 수 있음을 알 수 있었다. 코로나 반응기 후단에는 일반적인 전기집진기(한국 EP 사 제조)가 설치되었으며, 본 집진기를 통해 크기가 1 μm 정도인 유안/초안염이 집진되고 있다. 저온 플라즈마 공정을 통해 포집된 염은 비료로 활용될 수 있다고 알려져 있으며, 실제 실험도 수행된 사례가 보고되어 있어 본 공정은 유해가스의 단순한 제거가 아니라 재활용이 가능한 것으로 밝혀지고 있다.

그림 3은 파일럿 플랜트에 공급된 전력펄스의 반복율에 따른 SO₂ 및 NO_x의 제거율을 제시한 것으로, 실험조건은 표 1에 제시된 바와 같다. 그림 3에는 서로 다른 두 종류의 실험결과를 제시하고 있는데, 하나는 탈질만을 수행한 경우이고 다른 하나는 탈황과 탈질을 동시에 수행한 경우이다. 그림 3에서 ●와 ■는 탈질만을 수행한 과정에서 얻어진 탈질율을 나타내고 있으며, ▼와 ▲는 탈황 및 탈질을 동시에 수행한 경우에 얻어진 탈황율 및 탈질율을 각각 나타내고 있다. 그림 3에서 볼 수 있듯이 탈황탈질 동시공정에서 최대의 펄스반복율을 즉, 최대의 전력을 투입하였을 때, 탈황율 및 탈질율은 각각 95% 및 85%에 이르고 있음을 알 수 있다. 본 실험결과, 탈황공정의 경우 전력의 투입량에 거의 변화없이 높은 제거율을 나타낸 반면에, 탈질공정의 경우 전력의 투입량이 증가함에 따라 제거율이 높아지고 있다. 한편, 펄스반복율이 60 Hz 이고, NO의 초기농도가 157 ppm으로 동일할 경우 동시공정에서의 탈질율이 탈질공정만의 경우보다 약 20% 가량 낮은 것으로 예측이 되었는데, 이는 동시공정일 경우 투입된 전기에너지가 탈황공정에 소모되기 때문으로 이해되고 있다.

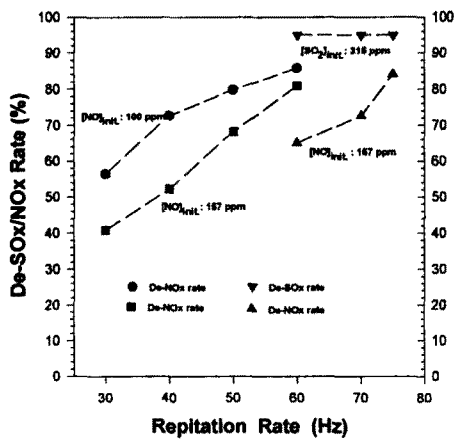


표 1. 파일럿 플랜트의 운전조건

배가스 유량 (Nm ³ /hr)	1,700
배가스 온도 (°C)	125
NH ₃ 초기농도 (ppm)	화학당량
펄스전압 (kV)	90
C ₂ H ₄ 초기농도 (ppm)	550

그림 3. 파일럿 플랜트의 탈황탈질 성능

본 파일럿 플랜트 실험에서 펄스반복율을 75 Hz로 하였을 때 소모된 전력은 4.3 kW로, 이는 발전소 발전량의 1% 이하에 해당하는 운전전력으로 평가된다. 이에 비교하여 과거 ENEL에서 수행된 파일럿 플랜트의 실험에서는 운전시 사용된 전력이 화력발전소 발전량의 5.4%에 해당하였다고 알려져 있다[1]. 이에 따라 본 파일럿 플랜트에서는 상당한 운전전력의 절감이 가능했는데, 본 연구의 파일럿 플랜트와 ENEL의 파일럿 플랜트의 주요한 공정상의 차이점으로는 1) 에틸렌 투입, 2) NH₃를 당량비로 투입, 4) 펄스발생기의 전력효율 등을 들 수 있다

4. 소규모 실험

ENEL의 실험에서는 사용되지 않았던 탄화수소가스의 첨가가 코로나 방전을 이용한 탈황 탈질 공정에 미치는 영향을 살펴보기 위해, 본 연구에서는 파일럿 플랜트의 운전에 앞서 소형 실험장치에서 여러 종류의 탄화수소가스를 주입하여 NO의 제거율을 살펴보았다. 그림 4에서 볼 수 있듯이 여러 탄화수소가스중 에틸렌이 NO의 제거에 가장 큰 기여를 하고 있음을 알 수 있었으며, 첨가된 탄화수소가스의 양이 증가할수록 NO의 제거율도 높아지고 있다. 탄화수소가 펄스 코로나 공정에서 NO의 제거에 기여하는 이유는 코로나 방전에 의해 탄화수소가 산화력이 강한 OH 래디칼을 재순환시킬 수 있기 때문으로 알려져 있으며, 이에 따라 탈질공정에 미치는 탄화수소의 영향은 탄화수소와 OH 래디칼의 화학반응도에 따라 크게 다르게 된다[6]. 한편, 탄화수소는 반응기에서 전부 반응되지 못하고 배출될 경우 또다른 형태의 대기오염물질을 배출하는 것이되므로, 향후의 연구에서는 미반응 탄화수소의 배출에 대한 연구가 진행되어야 될 것으로 판단되고 있다.

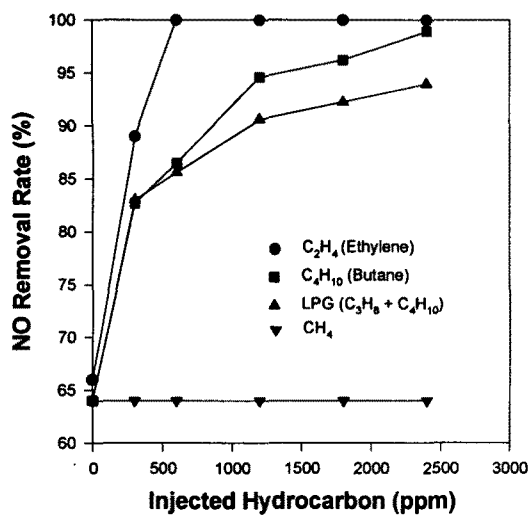


그림 4. 각 종 탄화수소가스가 NO의 제거에 미치는 영향

경우에는 NO₂가 염에 흡수되어 제거되었음을 알 수 있었다. 상변화를 수반하는 화학반응은 전기 에너지와는 무관한 반응과정이므로 반응에 상변화를 일으킬 경우 운전전력의 절감을 가져다 줄 수 있음을 본 실험결과는 시사하고 있다.

5. 결론

본 연구를 통해 얻어진 결과는 다음과 같이 요약될 수 있다.

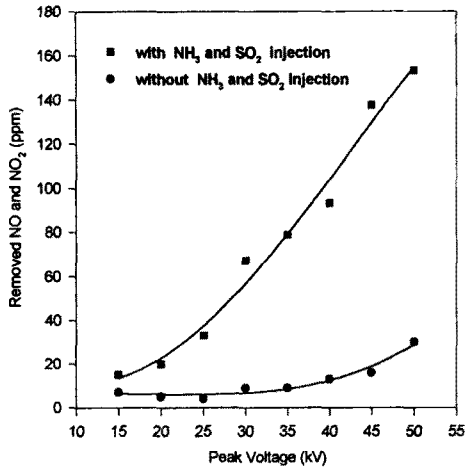


그림 5 상변화를 수반하는 반응이 NOx의 제거에 미치는 영향

- 1) 현존하는 펄스 코로나를 이용한 탈황탈질 시스템 가운데 가장 큰 규모급인 가스처리량 2,000 Nm³/hr인 파일럿 플랜트를 운전한 결과 탈황을 및 탈질율이 각각 95 % 및 85 %에 이르고 있으며, 이는 기존의 습식법이나 선택적 촉매법 (Selective Catalytic Reduction) 에서 얻을 수 있는 최대제거율과 비슷하다. 이에 따라 본 기술의 최대의 기술과제 중의 하나인 대형화기술의 가능성을 본 연구는 제시하였다.
- 2) 탄화수소가스의 첨가, 상변화를 수반하는 화학반응의 추가 및 펄스발생기의 고효율화를 통해 종래의 파일럿 플랜트 실험결과에 비해 운전전력을 1/5로 절감할 수 있었다. 공정에 탄화수소가스를 첨가하면 운전비용의 증가를 초래하지만, 운전전력이 절감됨에 따라 현재까지는 제작비가 고가인 펄스발생기의 용량을 줄일 수 있어 탄화수소가스의 사용은 공정의 경제성을 향상시키는 것으로 분석되었다.

- 3) 반응기에서 측정된 펄스전압의 형태를 통해 반응기와 펄스발생기간의 전기적 임피던스를 맞추게 되면 보다 높은 전력효율을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.
- 4) 향후 과제로서 전력효율의 향상을 비롯, 미반응 탄화수소의 제거, 반응후 배출되는 생성물의 고순도화 또는 분석 등이 필요함을 알 수 있었다.

References

1. G. Dinelli, L. Civitano, and M. Rea, "Industrial experiments on pulse corona simultaneous removal of NOx and SO₂ from flue gas", *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, Vol. 26, NO. 3, pp. 535-541, 1990
2. S. Masuda, "Report on novel dry DeNOx/DeSOx technology for cleaning combustion gases from utility thermal power plant boilers", *NATO ASI Series*, Vol. G34, Part B, Electron Beam and Elec. Discharge Processing, pp. 131-137, 1993
3. Y. H. Song, W. H. Shin, Y. S. Choi, S. J. Kim, "An Industrial-Scale Experiment of Pulse Corona Process for Removing SO₂ and NOx from Combustion Flue Gas", To be appeared in *J. Advanced Oxidation Technology*.
4. 문재덕, 급 상택, 태 홍식, "강유전체/운모박판 복합장벽과 고주파펄스를 이용한 비열플라즈마 반응장치의 방전 및 NO 제거특성", *대한전기공학회지*, Vol. 45, No. 9, pp. 1331-1338, 1996
5. 정 권성, 홍 민성, "Silent Discharge Plasma Reactor를 이용한 질소산화물 처리에 관한 연

- 구”, 대한환경공학회지, Vol. 18, No. 7, pp. 899-907, 1996
6. G.E. Vogtlin and B.M. Penetrante, "Pulsed corona discharge for removal of NO_x from flue gas", *NATO ASI Series*, Vol. G34, Part B, Electron Beam and Elec. Discharge Processing, pp. 187-198, 1993
 7. A. Mizuno, A. Charkrabarti, and K.Okazaki, "Application of corona technology in the reduction of greenhouse gases and other gaseous pollutants", *NATO ASI Series*, Vol. G34, Part B, Electron Beam and Elec. Discharge Processing, pp. 165-185, 1993
 8. L. Civitano, "Industrial application of pulsed corona processing to flue gas", *NATO ASI Series*, Vol. G34, Part B, Electron Beam and Elec. Discharge Processing, pp. 103-130, 1993
 9. J.S. Oh, S.S. Park, S.D. Jang, M.H. Cho, I.S. Ko, and W. Namkung, "Prototype 2-stage magnetic compression modulator for pulse power applications", presented at the 1996 Twenty-Second International power Modulator Symposium, Boca Raton, Florida, USA, June, 24-27, 1996
 10. E.L. Neau, "Environmental and industrial applications of pulsed power systems", *IEEE Trans. Plasma Science*, Vol. 22, NO.1, pp. 2-10, 1994