

## 저온 플라즈마 조건에서 탈황·탈질 반응 특성 연구

신대현·우제경·김상국·백현창\*·박영성\*·조정국\*\*

한국에너지기술연구소 에너지환경연구부, \*대전대학교 환경공학과, \*\*LG 엔지니어링(주)

### A Study on The Reaction Characteristics of Desulfurization and Denitrification in Non-Thermal Plasma Conditions

Dae Hyun Shin, Je Kyung Woo, Sang Guk Kim, Hyun Chang Baek\*,  
Young Sung Park\* and Jeong Guk Cho\*\*

Energy and Environment Research Department, Korea Institute of Energy Research

\*Department of Environmental Engineering, Taejon University

\*\*LG Engineering Co., Ltd.

#### 요 약

본 연구는 저온플라즈마를 이용하여 배가스중의 SO<sub>x</sub>와 NO<sub>x</sub>를 동시에 처리하는 공정을 개발하는 것으로서, 최적의 반응제 선정과 효율적인 공정의 구성을 위해 SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>와 반응제와의 반응기구를 밝히고자 하였다. 실험은 1.0 Nm<sup>3</sup>/h의 모사가스를 이용한 기초실험과 20 Nm<sup>3</sup>/h의 실제 연소가스를 이용한 실험으로 진행되었으며, 반응제로는 NH<sub>3</sub>와 파라핀계 및 올레핀계 탄화수소를 사용하였다. NH<sub>3</sub>를 반응제로 한 SO<sub>2</sub> 제거반응은 비플라즈마 조건에서는 NH<sub>3</sub>HSO<sub>3</sub>, 플라즈마 조건에서는 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 생성반응이었고, 두 조건 모두 높은 제거율을 나타냈다. 반응제를 사용하지 않은 플라즈마 조건에서 SO<sub>2</sub>는 환원반응이 일어나고 O<sub>2</sub> 농도의 증가는 역반응을 증가시키는 화학평형에 의해 SO<sub>2</sub>의 제거율이 감소되었다. 플라즈마 조건에서 NO는 O<sub>2</sub> 농도가 낮은 경우는 NO의 환원반응이 주로 일어나고, O<sub>2</sub> 농도가 높을 경우는 산화반응이 지배적이었다. 올레핀계 탄화수소는 플라즈마 조건에서 NO 산화 반응에 탁월한 효과를 보였을 뿐만 아니라 SO<sub>2</sub> 제거에도 효과를 보여 최대 40%의 제거율을 나타냈으며, NH<sub>3</sub>의 사용을 줄일 수 있음을 확인하였다.

**Abstract**— The Korea Institute of Energy Research has been carrying out a project to develop a simultaneous SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> removal process from flue gas using non-thermal plasma technologies. One of the main tasks is to investigate the reaction mechanism of SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> with reagent in the non-thermal plasma conditions. The experiments have performed with simulated and real flue gases, and the gas flow rates are 1.0 and 20 Nm<sup>3</sup>/hr, respectively. Ammonia (NH<sub>3</sub>), paraffinic and olefinic hydrocarbons are employed as reagents. The tested parameters were the voltage, frequency, gas flow rate, gas temperature and the amount of reagent. Without NH<sub>3</sub> injection, SO<sub>2</sub> was converted to elemental sulfur and O<sub>2</sub> in plasma condition and the chemical equilibrium was controlled by power and composition of gas. The SO<sub>2</sub> gas could be removed effectively with NH<sub>3</sub>. However the reaction between SO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> occurred in a different way according to the presence of plasma power. Ammonium sulfate, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, was produced under the plasma condition, but ammonium bisulfate,

HSO<sub>3</sub>, without plasma. Without reagent injection, reaction of NO under plasma condition showed both reduction and oxidation simultaneously. Reduction reaction dominates in low O<sub>2</sub> concentration, but oxidation reaction in high O<sub>2</sub> concentration. The product of reaction between NO and NH<sub>3</sub> was N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>, but the reaction requires much power consumption. Hydrocarbons acted as strong oxidative reagents when it reacted with NO in plasma conditions. The reactivity of olefinic hydrocarbon is stronger than that of paraffinic hydrocarbon in plasma condition, and SO<sub>2</sub> removal

efficiency reached about 40%. However reaction mechanism of NO oxidation with hydrocarbon was not clearly known at the present time.

## 1. 서 론

최근 화석연료 사용량의 급격한 증가로 인하여 산성비, 광화학 스모그 현상, 오존층의 파괴, 지구온난화 등의 환경문제에 대한 위기의식이 전 세계적으로 고조되고 있다. 특히 이러한 대기오염문제를 해결하기 위한 국제협력력이 활발해지면서 무역과 연계된 국제환경규제가 가속화될 전망이어서 OECD 회원국으로서 우리나라는 오염물질 배출허용기준을 선진국 수준으로 조정할 수밖에 없다. 따라서 당국에서는 배출허용기준을 연차적으로 강화하고 있고, 기존의 농도규제방식에서 총량규제방식으로 전환할 전망이다. 따라서 경제적이고 효율적인 유해 배가스 처리기술들의 개발 필요성이 대두되고 있다.

저온 플라즈마를 이용한 배가스 처리기술은 가스상의 물질을 이온화된 원자 또는 원자단 상태로 만들어 화학 반응을 촉진하는 원리를 이용하여 배가스 중의 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub>를 제거하는 기술로서 탈황과 탈질을 동시에 이룰 수 있을 뿐만 아니라 장치의 단순성, 높은 경제성 등의 많은 장점을 갖고 있다. 따라서 이에 대한 기술개발이 선진국들은 물론 국내에서도 매우 활발히 진행되고 있고, 짧은 연구 개발기간에도 불구하고 기술적인 면에서 상당한 진전을 보여 수년 내에 실용화될 전망이다<sup>1)</sup>.

이 기술은 특히, 공정이 단순하여 설치공간이 적고, 초기투자비용이 기존의 탈황·탈질 기술의 약 40% 정도에 불과하고, 또한 전식공정이므로 폐수의 발생우려가 없다. 이밖에도 기존 기술이 대규모 시설에 적합한 반면, 플라즈마 기술은 배출원의 규모에 상관없이 적용할 수 있고, 부가가치가 높은 비료가 부산물로 생산되는 장점을 가지고 있다.

저온 플라즈마 기술은 여러 가지 장점에도 불구하고 현재로서는 전력 소모가 많으며, 완전히 확립되지 않은 기술이어서 아직 실용화까지는 지속적인 연구가 필요하다. 그러므로 운전 전력 절감과 탈황·탈질 효율을 높이기 위한 기술들이 전세계적으로 활발히 연구되고 있으며, 반응제의 개발<sup>2,4,5)</sup>, 전원공급장치와 반응기를 전기적으로 matching시키기 위한 기술개발<sup>2,6)</sup>, 기체-고체/기체-액체와 같은 비균질 화학반응(heterogeneous chemical reaction)의 규명<sup>3)</sup> 등이 개발의 주안점으로 제시되고 있다. 따라서 이러한 운전전력절감과 탈황·탈질 효율향상에 관련된 기술들의 본격적인 적용은 화력 발전소 또는 산업시설에 적용될 수 있는 대용량의 저온 플라즈마

탈황·탈질 상용화장치의 개발을 앞당길 것으로 보이며, 본 실험에서는 실제 배가스와 상온의 모사가스를 이용하여 반응제에 의한 탈황, 탈질과정의 반응 특성을 고찰하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2-1. 실험장치

본 실험에서는 상온의 모사 배가스와 경유를 연소하여 발생되는 20 Nm<sup>3</sup>/hr의 실제 배가스를 시료가스로 사용하여 배가스를 이용한 기초 실험 장치는 가스공급계통, 플라즈마 전력공급장치, 플라즈마 반응기 및 가스분석기로 구성되었고, 반응기는 직경 36 mm, 길이 900 mm wire-pipe type으로 구성되어 있다. 최대 인가전압과 주파수는 각각 20 kV, 400 Hz이다. 실제 연

Table 1. Specification of BSU-20 experimental apparatus.

Experimental Apparatus		Size	
Flue Gas Generation Apparatus	Burner	20,000 kcal/hr	
	Combustor	Φ350×950 L	
	Heat Exchanger		
	Power Supplier	25 kV, 5 kW	
Plasma Generation Apparatus and Reactor	Type	Thyratron Switch	
	Pulse Generator	Pulse rising time	2 nS/kV
		Pulse Voltage	25 kV
		Frequency	10~1,000 Hz
	Type	Plate-Wire	
	Size	298 W×80 T×1200 L	
	Plasma Reactor	Material	SUS304, Teflon
		Distance between Plate and Wire	25 mm
	Flue Gas Analyzer	Bacharach Model 300 Combustion Analyzer	
Incidental equipment	I. D. Fan	0.5 HP	
	Fabric Filters	Filter Area 0.64 m <sup>2</sup>	

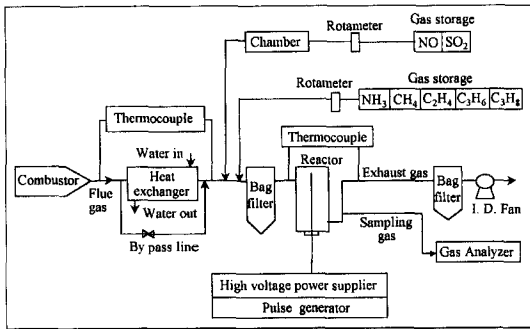


Fig. 1. Schematic diagram of BSU-20 experimental apparatus.

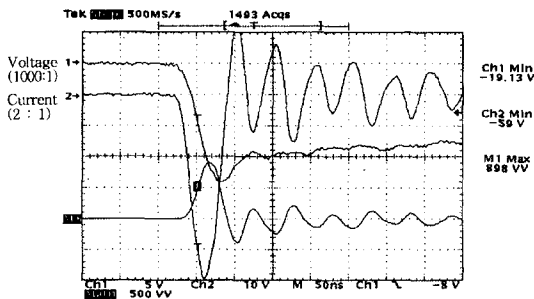


Fig. 2. Wave form of Pulse Voltage, Current and Power.

소배가스를 이용한 실험장치는 경유를 사용하는 연소설비와 플라즈마 전력공급장치, 플라즈마 반응기 및 가스 분석 시스템으로 구성되었다. Table 1과 Fig. 1은 실제 배가스를 이용한 실험장치의 규격과 공정도를 각각 나타낸 것이다.

또한 Fig. 2는 전력공급장치에서 발생하는 펄스전력의 형태를 Oscilloscope를 이용하여 측정된 것으로서, 전압 및 전류 probe의 측정배율이 각각 1000:1, 2:1인 것을 사용하였다. 펄스전압을 20 kV로 인가했을 때 플라즈마 반응기에 전달되는 펄스 전압, 전류 및 전력량을 나타낸 것이다.

2-2. 실험방법

기초실험장치에서 사용된 모사가스는 1%의 SO<sub>2</sub>와 NO 가스를 질소, 산소 등으로 희석하여 사용하였으며, SO<sub>2</sub> 및 NOx의 제거반응에 필요한 반응제를 공급하였다. 반응제로는 NH<sub>3</sub>와 CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 등의 탄화수소류이다.

20 Nm<sup>3</sup>/h 규모의 장치를 이용한 실험은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 실험용 연소로에서 발생하는 고온의 실제 배가스는 수냉식 열교환기에서 150°C 내외로 조절한 후 플라즈마 반응기 앞에서 주입된 반응제와 함께 반응기

를 통과하여 처리된 다음 배출 송풍기에 의하여 밖으로 배출되도록 하였다. 배출 송풍기는 Inverter에 의해 배출력을 임의로 조절할 수 있도록 하여 안정한 연소상태가 유지될 수 있도록 연소로 내의 압력을 조절하였다.

연소로에서 발생하는 배가스는 SO<sub>2</sub>, NOx의 농도가 낮기 때문에 SO<sub>2</sub>, NO 가스를 별도로 공급하여 실험조건을 유지하였다. 또한 SOx와 NOx의 제거반응에 필요한 반응제를 공급하였으며, 플라즈마 반응기 전·후에 Bag filter 집진기를 설치하여 배가스 중에 함유된 분진과 반응기에서 생성된 고체생성물을 포집하도록 하였다. 집진기에 포집된 생성물은 열중량분석기로 분석을 하여 생성물의 종류를 확인하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. 탈황·탈질에 대한 산소의 영향

Fig. 3과 Fig. 4는 플라즈마반응기에서 산소의 유·무에 따른 SO<sub>2</sub>와 NO의 처리에 대한 기초실험 결과이다. 가스의 공급속도는 3 l/min이고 반응기내 체류시간은 약 18초이다. Fig. 3의 경우 SO<sub>2</sub>, NO, O<sub>2</sub>의 초기농도는 494 ppm, 251 ppm, 0%이고 Fig. 4의 경우는 470 ppm, 284 ppm 및 2.5%이었다. 그리고 펄스전력의 주파수는 300 Hz로 동일하다.

배가스 중에 산소가 없을 경우, 펄스전압이 증가할수록 NO는 거의 완전히 제거되었고 NO<sub>2</sub>의 생성도 거의 없었다. SO<sub>2</sub>의 경우도 인가전압이 증가할수록 제거율이 증가하는 경향을 보이고 있으나 제거율은 매우 낮았다. 반면에, 산소가 있을 경우 NO 제거율은 감소하고 NO<sub>2</sub>의 생성이 현저하게 증가함을 보이고 있다. SO<sub>2</sub>의 경우도 마찬가지로 배가스 중에 산소가 존재할 경우 제거율

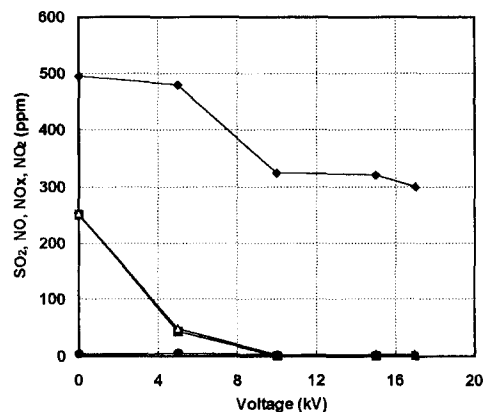


Fig. 3. Effect on dissociation of SO<sub>2</sub> and NOx in plasma condition (without O<sub>2</sub>).

◆ SO<sub>2</sub> ■ NO △ NOx ● NO<sub>2</sub>

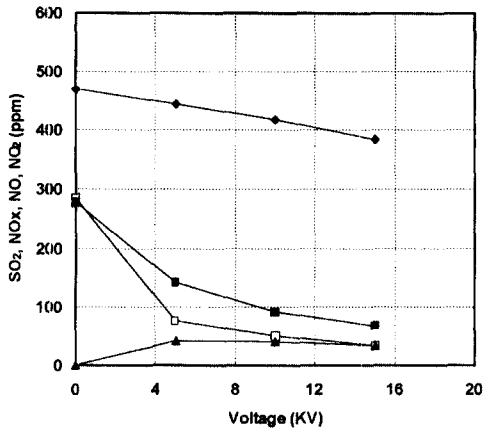


Fig. 4. Effect on dissociation of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> in plasma condition (with O<sub>2</sub> 2.5%).

◆ SO<sub>2</sub> □ NO ■ NO<sub>x</sub> ▲ NO<sub>2</sub>

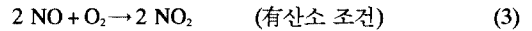
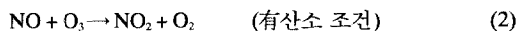
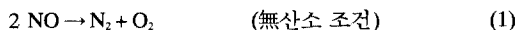
이 감소되었다. 특히, SO<sub>2</sub>의 경우는 플라즈마 전력을 인가하면 농도가 급격히 떨어지지만 일정한 농도에 이르면 더 이상 농도감소가 일어나지 않고 오히려 서서히 증가하는 경향을 보였고, 이러한 실험을 반복할 경우 후속 실험에서는 반응초기에 처리가스의 SO<sub>2</sub> 농도가 공급 농도 600 ppm 보다 훨씬 높은 2500 ppm 정도로 나타나는 현상을 보였다.

위의 결과로 보아 SO<sub>2</sub>와 NO의 플라즈마 반응은 화학 평형에 의해 산화와 환원이 동시에 일어나는 반응이라고 사료된다.

NO의 경우, 가스 중에 산소가 없으면 아래의 (1)의 반응이 지배적으로 일어나고, 산소가 있으면 (1), (2), (3)의 반응이 동시에 일어나 각 성분의 조성비에 따라서 각 반응의 지배정도가 달라지는 것으로 보인다.

SO<sub>2</sub>는 (4)의 정반응에 의해 S와 O<sub>2</sub>로 전환되는 환원 반응을 일으킨다. 그러나 이 반응이 지속적으로 진행되지 않고 평형에 도달하였다. 이는 (4)의 역반응에 의해 다시 SO<sub>2</sub>가 생성됨을 의미하며, 이는 플라즈마 강도가 낮을수록, O<sub>2</sub> 농도가 높을수록 SO<sub>2</sub>의 처리율이 떨어지는 현상이 이를 입증하는 것이다. 즉, 플라즈마 강도와 O<sub>2</sub> 및 S의 농도에 의해 평형농도가 이동되기 때문이라고 사료된다.

위와 같은 결과로부터 플라즈마 조건에서 NO는 산소가 없을 경우에는 환원 반응이, 산소가 있을 경우에는 환원과 산화 반응이 동시에 이루어지고 SO<sub>2</sub>는 환원반응이 지배적임을 추정할 수 있다.



### 3-2. 탈황·탈질에 대한 암모니아의 영향

NH<sub>3</sub>는 SCR, SNCR, SNOX, SNRB, 활성코크스 등의 공정에서 NO<sub>x</sub>의 환원제로 사용되고, 또한 E-beam 공정이나 플라즈마 공정에서는 SO<sub>x</sub>와 NO<sub>x</sub>의 중화제로 사용되는 등 연소가스 후처리공정에서 매우 중요한 반응제이다. 여기서는 플라즈마 반응조건에서 SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>와 NH<sub>3</sub>의 반응에 대해 고찰하였다.

플라즈마 반응에서는 SO<sub>2</sub>와 NO가 산화반응에 의해 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>가 되고, NH<sub>3</sub>와 반응하여 고체상의 염 형성함으로써 SO<sub>2</sub>와 NO가 제거되는 메카니즘이다. Table 2는 기초실험결과를 모사가스에 암모니아를 첨가하지 않은 경우와 첨가한 경우를 비교하여 보인 것이다. 가스 유량은 6.0 l/min, 전압의 범위는 5 kV, 10 kV, 15 kV, 펄스 주파수는 300 Hz로 하였다. 또한 이 실험에서는 산소는 공급하지 않았다.

Table 2를 보면, 암모니아를 첨가하지 않은 경우, NO<sub>x</sub>는 98% 이상의 제거율을 나타냈으나 SO<sub>2</sub>의 경우는 18~20% 정도의 제거율을 나타냈다. 그러나 암모니아를 첨가한 경우는 NO<sub>x</sub>가 완전히 제거되고, SO<sub>2</sub>의 제거율도 80~99% 정도로 매우 높았다.

암모니아를 첨가한 경우에 SO<sub>2</sub>의 제거율이 높은 것은 암모니아와의 열화학반응이 주로 일어났기 때문으로 보인다<sup>7,8)</sup>. 또한 암모니아를 첨가한 가스를 플라즈마 반응기를 통과시키는 실험을 실시한 후 암모니아를 첨가하지 않은 실험을 다시 할 경우 일시적으로 SO<sub>2</sub>의 농도가 공급측 농도 600 ppm 보다 훨씬 높은 2500 ppm 정도로 나타났다. 이러한 현상은 반응기내에서의 가스 속도가 낮아서 반응기내부에 침적되었던 황산염이 플라즈마에 의해 분해되어 SO<sub>2</sub> 상태로 배출되는 현상으로 추정된다.

한편 NO의 제거 반응은 (1)식에 의한 환원 반응이 주도적으로 일어나고 NH<sub>3</sub> 첨가에 의해 추가적으로 다음

Table 2. Effect of NH<sub>3</sub> injection on removal of SO<sub>2</sub> and NO.

조건	공통 kV	6.0 l/min. 300 Hz. no oxygen						
		초기	10	15	0	10	5	10
결과	NH <sub>3</sub> 농도	0	0	0.83%	0.83	0.83	0.83	0.83
	SO <sub>2</sub>	497	410	400	385	93	13	3
	NO	276	2	1	268	0	0	0
	NO <sub>x</sub>	276	5	4	269	0	1	1
처리율 (%)	NO <sub>2</sub>	0	3	3	0	0	1	1
	SO <sub>2</sub>	18	20	23	81.3	97.4	99.4	
	NO	98	98.6	0	100	100	100	

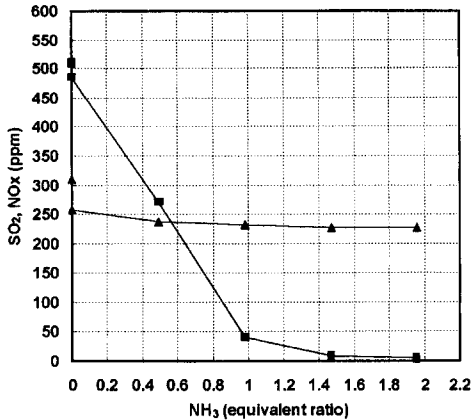


Fig. 5. Effect of NH<sub>3</sub> concentration on simultaneous removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>.  
 ■ SO<sub>2</sub> —▲ NO<sub>x</sub>

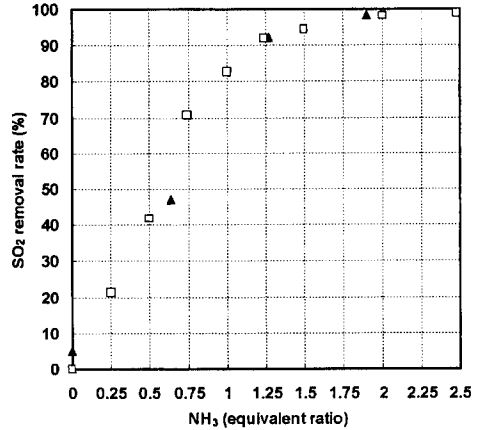


Fig. 6. Effect of NH<sub>3</sub> concentration on SO<sub>2</sub> removal depending on plasma condition.  
 ▲ with plasma □ without plasma

과 같은 (5)식의 반응이 진행된 것으로 사료된다. 이는 Zhou<sup>9)</sup>의 연구결과와도 일치한다.



Fig. 5는 실제 연소배가스를 대상으로 한 BSU 실험 결과로서, 암모니아 주입농도에 따른 SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>의 처리농도변화를 나타낸 것이다. 펄스전압 20 kV, 주파수 300 Hz, 전력량 8.3 Wh/Nm<sup>3</sup>을 공급하였다. 배가스는 온도 160°C이고, O<sub>2</sub> 5.3%, CO<sub>2</sub> 11.6%이며, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>의 초기농도는 각각 510 ppm, 309 ppm이다.

SO<sub>2</sub>는 플라즈마 상태에서 암모니아를 주입하지 않을 경우에 매우 낮은 농도 감소를 보이나, 암모니아 주입량을 증가하면 급격한 농도 감소를 나타내고 있어 암모니아와 SO<sub>2</sub>의 반응은 매우 잘 일어남을 알 수 있으며, 암모니아 공급량이 당량비 1.0 이하에서도 92% 정도의 높은 탈황 효율을 나타내고 있다. 반면에, NO<sub>x</sub>는 기초실험결과와는 달리 암모니아 주입량을 증가시켜도 NO의 농도가 잘 감소하지 않았는데, 이러한 것은 NH<sub>3</sub>의 N-H bond를 해리하기 위한 단위가스량당 인가된 전력량이 기초실험에 비하여 상대적으로 매우 적게 인가됨으로써 (5)식의 반응에 참여하는 NH<sub>2</sub> radical이 충분하게 생성되지 못했기 때문인 것으로 사료된다.

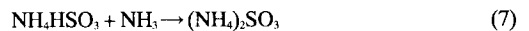
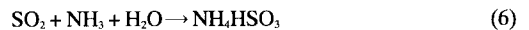
Fig. 6은 NH<sub>3</sub> 주입농도에 따른 SO<sub>2</sub>의 농도변화를 보인 것으로서, 플라즈마 전력을 공급한 경우(8.3 Wh/Nm<sup>3</sup>)와 공급하지 않은 경우를 비교한 것이다. 배가스는 온도 160°C이고, O<sub>2</sub> 및 SO<sub>2</sub>의 초기농도 7.2%와 510 ppm이다.

Table 2의 기초실험결과에서는 플라즈마를 발생시키지 않는 조건에서 암모니아를 충분히 공급하여도 SO<sub>2</sub>의

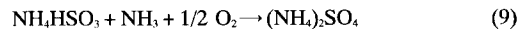
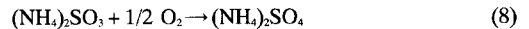
저감율이 23%에 불과한 것과는 대조적으로 Fig. 6에서는 SO<sub>2</sub>의 처리율은 두 경우가 거의 같은 경향을 보이고 있는데, 이러한 것은 SO<sub>2</sub>와 NH<sub>3</sub>의 열화학반응이 배가스의 온도가 높아질수록 더욱 활발하게 일어났기 때문인 것으로 보인다. 하지만 두 조건의 SO<sub>2</sub> 처리율과는 달리 반응에 의한 생성물은 달랐다. 즉, BSU 실험의 플라즈마 조건에서는 반응기 후단에서 포집된 생성물을 분석한 결과 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 밝혀졌으며, 기초실험의 비플라즈마 조건에서는 NH<sub>4</sub>HSO<sub>3</sub>의 생성이 확인되었다. 그러나 BSU의 비플라즈마 조건에서는 생성물이 포집되지 않았는데 이는 NH<sub>4</sub>HSO<sub>3</sub>의 높은 승화성(승화온도 140°C)에 기인된 것으로 보인다.

따라서 SO<sub>2</sub>와 NH<sub>3</sub>의 반응기구는 다음과 같이 추정된다.

비 플라즈마 조건에서,



플라즈마 조건에서,



또한 반응생성물을 확인하기 위하여 플라즈마 조건과 비플라즈마 조건에서의 생성물을 포집하여 분석하였다. Fig. 7은 플라즈마 조건에서 생성된 생성물과 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 시약을 TGA(thermal gravimetric analysis)로 분석한 결과이다. 생성물의 감량 곡선, melting point를 나타내는 온도편차 곡선 등이 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 시약의 경우와 일치하고 있어 플라즈마 조건에서는 최종 생성물로 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>이

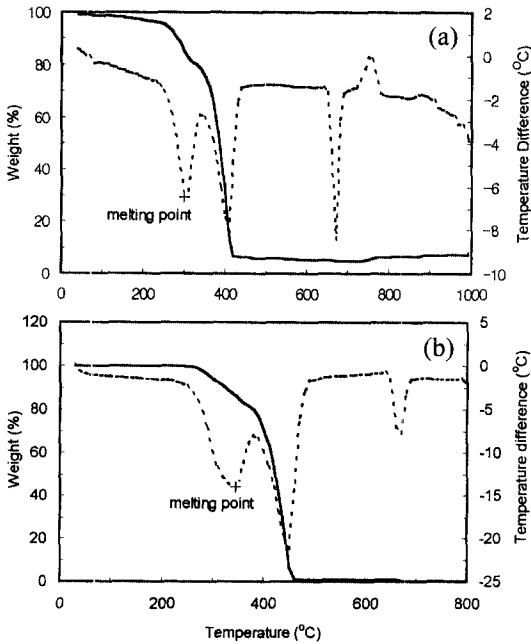


Fig. 7. Thermal gravimetric analysis of (a) material produced in plasma condition and (b)  $(NH_4)_2SO_4$ . — weight - - - temperature difference

생성됨을 확인 할 수 있었다. 반면에 비 플라즈마 조건에서의 생성물회수를 시도하였으나 반응기 후단의 bag filter에 생성물이 포집되지 않았는데, 이는 승화성 물질인  $NH_4HSO_3$ 가 생성된 것으로 추정된다.

### 3-3. 탄화수소에 의한 탈황, 탈질 영향

탄화수소류는 선택적 촉매환원(SCR)과 선택적 비촉매환원(SNCR) 공정에서 NO의 환원제로서 사용되고 있지만, 플라즈마 배가스처리 공정에서는 산화제로 역할을 하는 것으로 보고되고 있다. 본 실험에서는 플라즈마 반응에서 탄화수소의 역할을 확인하고, 종류별로 반응성을 비교 실험하였다.

기초 실험에서는  $CH_4$ 를 첨가제로 하여  $NO_x$ 의 처리 실험을 실시하였다. Fig. 8은 메탄가스 농도에 따른 NO,  $NO_2$  및  $NO_x$ 의 농도변화를 보인 것으로서,  $CH_4$ 의 공급농도가 높아질수록 NO가 산화되어  $NO_2$ 로 됨을 알 수 있으며,  $CH_4$ 를 과량으로 공급하면 가스중의  $N_2$ 와  $O_2$ 가 반응하여 초기의 NO 농도 보다 더 많은  $NO_2$ 가 생성됨을 볼 수 있다. 또한 BSU 실험에서도 탄화수소의 첨가에 의한 NO의 감소는 NO가  $NO_2$ 로 산화됨에 따른 것임을 확인하였다.

Fig. 9는  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$ 의 주입이 NO 제거반응에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 실제 배가스는 온도

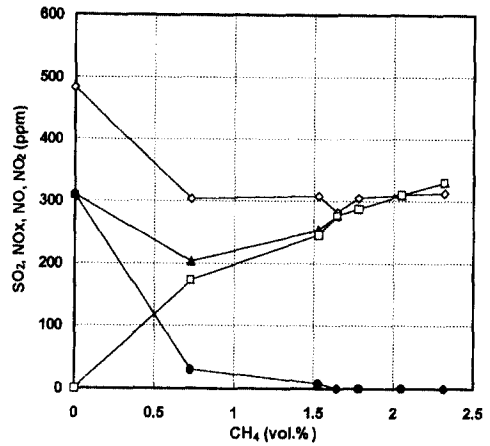


Fig. 8. Effect of  $CH_4$  on oxidation of  $SO_2$  and NO.  $\diamond$   $SO_2$   $\bullet$  NO  $\blacktriangle$   $NO_x$   $\square$   $NO_2$

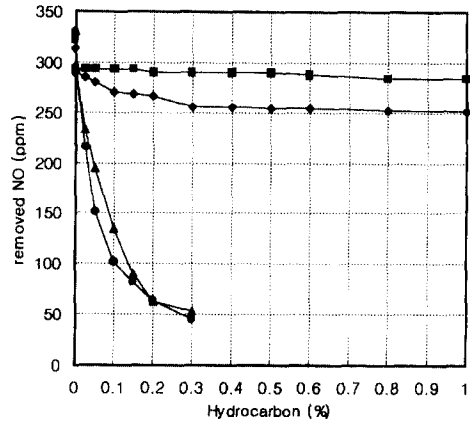


Fig. 9. Effect of hydrocarbons on oxidation of NO.  $\blacklozenge$   $C_3H_8$   $\blacksquare$   $CH_4$   $\blacktriangle$   $C_2H_6$   $\bullet$   $C_4H_{10}$

155°C,  $O_2$  7.2%,  $CO_2$  10.2%이고 NO의 초기농도는 약 330 ppm이다. 그리고 전압 19 kV, 주파수 500 Hz, 전력 7.2 Wh/m<sup>3</sup>이 공급되었다.

메탄과 프로판의 NO 제거율이 20% 내외로 낮은 반면, 에틸렌과 프로필렌의 경우는 90% 정도로 높음을 볼 수 있다. 기초실험결과와는 달리  $CH_4$ 의 NO 산화성능이 낮게 나타난 것은 플라즈마의 강도가 낮았기 때문으로 보인다. 탄화수소의 종류에 따른 NO 산화성능의 차이는 파라핀계 포화탄화수소와 올레핀계 불포화 탄화수소의 반응안정성에 기인된 것으로 보인다. 즉, 포화 탄화수소가 반응을 일으키기 위한 C-C bond의 해리에너지는 83 kcal/mole인데 반해 불포화 탄화수소의 C=C bond에서 부가반응을 위해 이중결합의 절반이 해리되는데 필요한 에너지는 63 kcal/mole로서 약 20 kcal/mole의 차

이<sup>100</sup>가 있기 때문에 반응이 잘 일어나는 것으로 보인다.

탄화수소를 첨가제로 사용할 경우, NO뿐만 아니라 SO<sub>2</sub>의 저감효과도 나타났다. Fig. 10은 에틸렌의 주입에 따른 SO<sub>2</sub>와 NO의 저감효과를 보인 것이다. 배가스는 온도 155°C, O<sub>2</sub> 7.0%, CO<sub>2</sub> 10.4%이고, SO<sub>2</sub>, NO의 초기 농도는 각각 588 ppm, 321 ppm이며, 전력은 7.2 Wh/m<sup>3</sup>가 공급되었다.

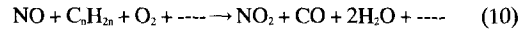
에틸렌에 의한 SO<sub>2</sub>의 저감율은 약 40%로서 NO에 비하여 높지는 않았다. 탄화수소에 의한 SO<sub>2</sub> 반응은 후속 실험 초기에 SO<sub>2</sub>의 농도증가현상이 일어나는 것으로 보아 환원반응이 일어나는 것으로 보이나 확인되지 않았다.

Fig. 11은 올레핀계 탄화수소에 따른 NO 제거와 CO 발생 농도변화를 나타낸 것이다. 실제 배가스는 온도 160°C, O<sub>2</sub> 6.3%, CO<sub>2</sub> 10.9%이고 NO의 초기농도는 357

ppm이며, 전력은 6.4 Wh/m<sup>3</sup>이 공급되었다.

에틸렌, 프로필렌의 주입농도가 증가할수록 NO의 급격한 농도감소가 일어나면서 동시에 CO 발생은 증가하는 경향을 나타내고 있다. 또한 프로필렌이 에틸렌에 비하여 0.2% 이하의 주입농도에서는 NO 제거가 월등할 뿐만 아니라 CO 발생도 적음을 알 수 있다. 따라서 탄화수소를 이용한 NO의 산화반응에는 프로필렌을 사용하는 것이 유리할 것으로 판단된다.

지금까지 플라즈마 조건에서 탄화수소에 의한 SO<sub>2</sub>, NO 제거반응의 구체적인 반응 메커니즘은 알려져 있지 않으나 본 실험결과를 보면 NO는 탄화수소와 산화반응하여 NO<sub>2</sub>로 산화되는 과정에서 식(10)과 같이 CO를 발생하며, SO<sub>2</sub>는 본 실험조건에서는 산화 반응대신 (4)식과 같은 환원반응이 일어난 것으로 추정된다.



본 실험에서 올레핀계 탄화수소에 의해서 높은 탈황, 탈질율과 운전전력절감의 가능성을 확인할 수 있었으나 고농도의 탄화수소 주입으로 인한 미반응 탄화수소의 배출가능성을 검증하지 못했다. 따라서 실제공정에 탄화수소 주입을 적용하기 위해서는 미반응 탄화수소의 배출가능성에 대한 검증을 통하여 최적의 주입량을 도출하는 것이 필요할 것으로 본다.

### 3-4. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> 주입에 의한 SO<sub>2</sub>, NO 동시처리

Fig. 12은 한 반응기에 NH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>를 주입하여 동시에 SO<sub>2</sub>, NO를 처리할 경우에 SO<sub>2</sub>, NO의 처리농도 변화를 나타낸 것이다. 실제 배가스는 온도 160°C, O<sub>2</sub> 6.5%, CO<sub>2</sub> 10.7%이고 SO<sub>2</sub>, NO의 초기농도는 각각 527 ppm,

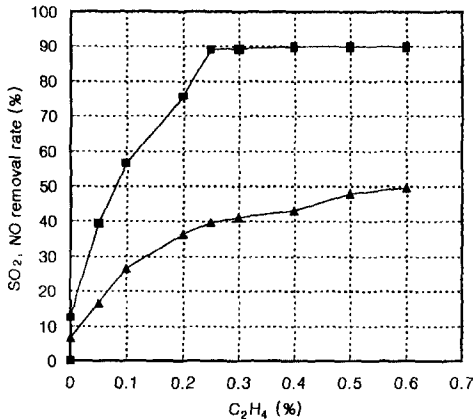


Fig. 10. Effect of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> on removal of SO<sub>2</sub> and NO.   
▲ SO<sub>2</sub> ■ NO<sub>x</sub>

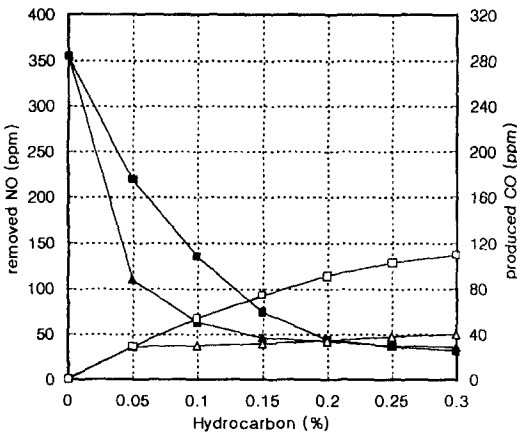


Fig. 11. Comparison of effect of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> on NO oxidation and CO formation.   
▲ C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> ■ C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> △ C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ▽ C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

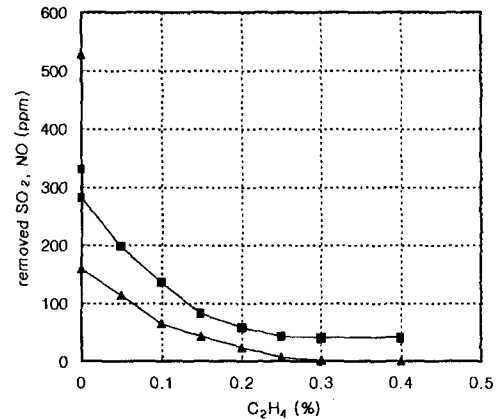


Fig. 12. Effect on simultaneous removal of SO<sub>2</sub> and NO with NH<sub>3</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> injection.   
▲ SO<sub>2</sub> ■ NO

330 ppm이다 그리고  $\text{NH}_3$ 는 750 ppm이 주입되었고 전력은 6.4 Wh/m<sup>3</sup>가 공급되었다.

$\text{SO}_2$ 는  $\text{NH}_3$ 만을 주입했을 때 약 150 ppm까지 낮아졌고,  $\text{C}_2\text{H}_4$ 의 주입량이 증가함에 따라 계속 감소하였으며, 또한 NO는  $\text{C}_2\text{H}_4$ 만을 주입했을 경우와 동일한 제거율을 나타냈다. 이와 같은 결과로 보아  $\text{NH}_3$ 와  $\text{C}_2\text{H}_4$ 를 동시에 사용함으로써  $\text{NH}_3$ 의 사용량을 줄일 수 있고, 플라즈마 강도를 높여줌으로써 미반응  $\text{C}_2\text{H}_4$  배출을 최소화할 수 있을 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

저온 플라즈마 기술은 모든 화학반응에 대해 강력한 촉진효과를 주기 때문에 배가스의 탈황, 탈질뿐만 아니라 많은 분야에서 그의 응용을 위한 연구가 진행되고 있다. 그러나 그 반응촉진성은 비 선택적이고, 배가스 처리의 경우와 같이 반응계가 복잡할 경우 반응기구를 정확히 파악하는 것은 용이하지 않다.

본 연구는 저온플라즈마를 이용하여 배가스중의  $\text{SO}_x$ 와  $\text{NO}_x$ 를 동시에 처리하는 공정을 개발하는 것으로서, 최적의 반응제 선정과 효율적인 공정의 구성을 위해  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ 와 반응제의 반응기구를 밝히고자 하였다. 모사가스를 이용한 기초실험과 20 Nm<sup>3</sup>/h의 실제 연소가스를 이용한 실험결과에서 밝혀진 반응기구를 요약하면 다음과 같다.

1) 플라즈마 반응기 내에서 NO의 반응은 산소의 존재 여부에 따라 환원 또는 산화 반응을 일으킨다. 즉, NO는 산소농도가 낮아질수록 환원반응이 지배적으로 일어나고 산소농도가 증가할수록 산화반응이 증가함을 알 수 있다.

2) 플라즈마 조건에서  $\text{SO}_2$ 는 암모니아가 없을 경우에는 환원반응이 지배적이고, 암모니아가 존재할 경우에는 주로  $\text{NH}_3$ 와의 열화학 반응이 진행되어  $\text{NH}_4\text{HSO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  등을 생성한 후  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 로 산화된다.

3) 플라즈마 조건에서 NO 제거시  $\text{NH}_3$ 은 NO가 산화되어 생성된 질산 acorosol과 중화반응을 하거나 또는 NO를 환원시키는 것으로 알려졌다. 본 실험에서는 모사가스를 사용한 경우에만 선택적 촉매환원공정과 같이 NO의 환원반응이 일어났을뿐 실제 배가스를 사용한 경우에는 짧은 배가스 체류시간, 낮은 플라즈마 강도 등으로 암모니아와의 반응이 잘 일어나지 않았다. 따라서 암모니아와의 반응을 촉진시키기 위해서는 높은 플라즈마 강도가 필요할 것으로 판단된다.

4) 탄화수소류를 반응제로 사용할 경우 NO는 산화반응을 일으켜  $\text{NO}_2$ 로 되고, 일산화탄소(CO)가 생성되는데, 그 반응 메카니즘은 아직 규명되지 않았다. NO의

산화반응제로는  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  등의 파라핀계 탄화수소보다  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  등의 올레핀계 탄화수소가 반응성이 우수하여 플라즈마의 강도가 낮은 조건에서도 반응이 잘 일어난다.

5)  $\text{SO}_2$ 는 올레핀계 탄화수소를 반응제로 한 경우도 40% 정도의 높은 제거율을 보였다. 따라서 올레핀계 탄화수소 주입으로 인한 암모니아 주입량의 조절이 가능할 것으로 판단된다.

6) 플라즈마 반응기의 전력공급량이나 가스의 체류시간을 늘리면 암모니아와 파라핀계 탄화수소로도 NO 제거율을 높일 수 있을 것으로 판단된다.

7) NO 반응제로서 탄화수소를 사용할 때, NO 제거효과에 대한 영향없이 약 40%의  $\text{SO}_2$ 의 처리효과를 얻을 수 있으므로  $\text{NH}_3$ 의 사용량을 줄일 수 있고, 또한 플라즈마 강도를 높여줌으로써 미반응  $\text{C}_2\text{H}_4$  배출을 최소화할 수 있을 것으로 판단된다.

8) 탄화수소에 의한 탈질 공정은 산화반응에 의해 생성된  $\text{NO}_2$ 를 Wet Scrubbing에 의해  $\text{HNO}_3$ 으로 회수하거나  $\text{NH}_3$ 의 주입에 의해  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 의 형태로 회수할 수 있다.

#### 참고문헌

1. Association of Mechanical Industries, Japan Research Institute of Energy Engineering, "Report on novel dry DeNO<sub>x</sub>/EdSO<sub>x</sub> technology for cleaning combustion gases from utility thermal power plant boilers", NATO ASI Series, Vol. G34, Part B, Electron Beam and Electrical Discharge Processing, 131-137, (1993).
2. 한국에너지기술연구소, "연소가스 중의 대기오염물질 저감기술 개발", 476-534, (1996).
3. 송영훈, 최연석, 김한석 외 6명: "저온 플라즈마 탈황탈질 공정의 운전 전력 절감을 위한 실험연구", 한국대기보전학회지 제 4호, 487-494, (1996).
4. Mizuno, A., Charkrabarti, A. and Okazaki, K.: "Application of corona technology in the reduction of greenhouse gases and other gaseous pollutants", NATO ASI Series, Vol. G34, Part B, Electron Beam and Electrical Discharge Processing, 165-185, (1993).
5. Vogtlin, G.E. and Penetrante, B.M.: "Pulsed corona discharge for removal of NO<sub>x</sub> from flue gas", NATO ASI Series, Vol. G34, Part B, Electron Beam and Electrical Discharge Processing, 187-198, (1993).
6. Chang, J-S., Lawless, P. and Yamamoto, T.: "Corona discharge process", IEEE Transaction on Industry Applications, 19(6), 1152-1166, December, (1991).
7. Ramil Amirov, Ereik Asinovsky, Lgor Samoilo, "Removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> from flue gases by gas discharge", Perspectives in Energy, Vol 1, 435-448,



- (1991).
8. Civitano, L.: "Industrial application of pulsed corona processing to flue gas", NATO ASI Series, Vol. G34, Part B, Electron Beam and Electrical Discharge Processing, 103-130, (1993).
  9. Qian Zhou, Shi-Chune Yao, Armistead Russell and John Boyle: " Flue Gas NO<sub>x</sub> Reduction Using Ammonia Radical Injection", ISSN, Air Waste Manage. Assoc. 42, 1193-1197, September (1992).
  10. John, D., Roberts, Marjorie, and Caserio, C.: " Modern Organic Chemistry ", 63-161, (1967).