

플라즈마 기술을 이용한 석탄화력발전소 배가스 SO₂/NO_x 제거

남창모*, 장경룡, 남인식¹

한전전력연구원 환경그룹, ¹포항공대 환경공학부

1. 서론

대형 발전설비, 철광석 소결공정 및 각종 산업설비에서 배출되는 아황산가스(SO₂) 및 질소산화물(NO_x)은 주변 대기환경에 직접적으로 악 영향을 미칠 뿐만 아니라, 오존의 생성과 고갈, 산성비의 출현 등으로 인류의 건강을 위협하고 지구온난화와 같은 기후 변화에 크게 기여하는 것으로 보고되고 있다. 기존의 대표적 탈황공정(FGD)은 석회/석고법을 들수 있으며, 탈질공정은 선택적 촉매/비촉매(SCR/SNCR) 환원기술로서 과잉공기를 포함하는 배가스에 암모니아를 주입하여 NO의 환원반응을 유도하는 것이다(Vymazal 등, 1991; Sloss 등, 1992). 이러한 공정들은 꾸준한 연구개발을 통해 효과적 상용기술로서 입증을 받아 1970년대부터 오늘날까지 서구 선진국가에서는 널리 보급되어 왔으나, 대단위 시설투자와 높은 운전비용, 2차 오염물질의 배출등이 단점으로 지적되고 있다.

1980년대 이후 새로운 대안기술로서 저온 플라즈마 기술(Non-thermal plasma)의 하나인 펄스코로나 방전공정(pulsed corona discharge process)이 탈황탈질 동시처리 개념의 효과적이고 경제적인 차세대 기술로서 부각되고 있다(Masuda 등, 1986; Dinelli 등, 1990). 플라즈마 공정의 반응기구는 전기적 에너지에 의한 코로나 방전시 발생된 전자가 산화력이 강한 오존(O₃) 및 활성 라디칼(OH, O, HO₂)을 생성하게 되고 이것이 배가스중에 포함된 SO₂/NO_x와 반응하는 산화과정, 그리고 화학 첨가제(NH₃) 주입을 통한 입자상 암모늄염((NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃)을 생성하는 중화과정 등으로 구분될수 있다. 이 건식공정은 간단할 뿐만 아니라 초기 투자비용 저렴, 설치면적 축소, 기존설비에 쉽게 적용가능 및 부산물의 농업용 비료로 재이용 등 많은 장점을 가지고 있는 것으로 보고되어, 지금까지 실험실 규모에서 산업체 적용실험에 이르기까지 활발한 연구개발이 진행되어 왔다(Civitano, 1993; 함성원 등, 1999; 남창모 등, 2000). 그러나 플라즈마 공정의 단점은 위에 언급한 기존 습식탈황, 탈질공정 및 전자빔공정(e-beam process)에 비해 전력소비량이 상대적으로 높은 것으로 나타나 기술의 실용화를 위한 주 장애물로 지적되고 있다. Civitano (1993)에 의하면 전체 전력생산량의 약 5-6%정도가 실용화를 위한 가능한 플라즈마 전력소비량으로 제시되었으며, 이것은 제거되는 NO_x 1분자당 약 50eV 에너지 소비량을 나타내고 있다. 지금까지, 첨가제(NH₃, hydrocarbons) 주입 및 펄스발생기와 반응기 사이의 전력변환 효율향상이 에너지 소비량을 저감하는 것으로 보고 되었으며, 또한 펄스 전압의 상승시간(rising-time)이 짧을수록, 첨두전압이(peak voltage) 높을수록 플라즈마 공정의 반응특성 향상과 실용화에 크게 기여하는 것으로 보고 된바있다(Dinelli 등, 1990;

Vogtlin 등, 1993). 플라즈마 공정에서의 주요 반응변수들은 반응기 유입 가스온도, SO₂/NO_x 초기농도, 가스조성, 반응기 체류시간 및 방전극의 배열, 극간 간격 등을 나타내는 반응기 구조(geometry) 등의 영향을 들수있다.

이전의 실험에서(Tokunaga 등, 1993; 남창모 등, 2000) 보고된 바와 같이 NH₃ 첨가제 주입은 낮은 온도(<50 °C)에서는 SO₂ 제거시 플라즈마에 의한 영향보다는 열화학 반응(thermochemical reaction)에 우선적으로 지배를 받는 것으로 나타나, 미반응 NH₃ slip 및 산성 암모늄염의 배출로 인한 2차오염 발생에 대한 주의가 요구된다. 따라서, 본 연구에서는 반응기 유입 가스온도를 65 °C 이상으로 유지하고, 위 언급한 여러 가지 반응변수, 에너지 인가량(Whr/Nm³), 첨가제(NH₃, C₂H₄), 주파수, 체류시간 및 플라즈마 발생 유무에 따른 산업체 적용 플라즈마 탈황탈질(DeSO₂/NO_x) 동시처리 특성실험을 수행하였으며, 그 중 일부를 수록하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

산업체 플라즈마 탈황탈질(DeSO₂/NO_x) 동시처리 실험을 위해 배가스 처리용량 3000Nm³/hr의 파일럿플랜트가 보령 석탄화력발전소 제 3호기에(500MW) 설치되었으며, 개략적인 설비구성도는 Fig. 1과 같다. 파일럿플랜트의 주요설비는 전원공급 및 펄스 발생장치, cylinder type 반응기, SO₂/NO_x 포함한 배가스 분석 및 화학 첨가제 주입장치 등으로 구성되어 있다.

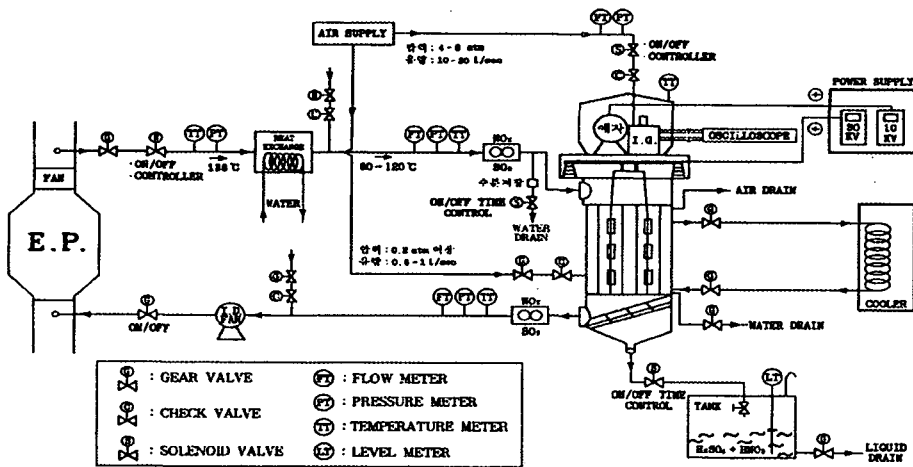


Fig. 1 Schematic Diagram of Plasma Pilot Plant

전원공급설비는 반응기에 직접 공급되는 30kV의 직류 기저전압과 펄스발생기를 거치는 10kV의 펄스전압으로 나누어져 있으며, spark gap switch 방식을 채택하고 있다. 펄스전압은 감쇠비 5000:1의 고전압 probe(EP-100K)을 이용하여 오실로스코프(Tektronix

TDS 340A)에 의해 측정 되었으며, 전류측정 장비로는 probe(Tektronix A6303XL) 및 amplifier(Tektronix AM503B)가 사용되었다. 전형적인 전압파형은 피크전압 70kV, 상승 시간 200nsec, 펄스폭(FWHM: full width at half maximum) 약 250nsec를 가지며, 전류는 최대값 360A을 나타내었다(Table 1). 플라즈마 반응기는 여섯 개의 cylinder형 반응기가 병렬로 연결되어 있으며, 각 cylinder는 직경 250mm, 길이 2m의 구조에 90mm 직경의 침형(circled-spiky pin) 방전극을 포함하여 500Nm³/hr의 배가스 처리량을 갖추고 있다. 반응기 전단에서 후단에 이르는 온도구배는 약 -3.7~-5 °C/m이며, 본 실험에서 온도는 반응기 입구온도를(65~120 °C) 나타낸다. 전기집진기를 거쳐서 반응기로 유입되는 배가스는 Table 1에 나타난 바와같이 SO₂, NO, O₂, H₂O 및 미세먼지를 포함하고 있으며, 각각의 배출농도는 발전소 부하변동에 따라 조금씩 변동되었으며, 석탄화력발전소에서 NO₂ 농도는 미미하였다. 배출농도 측정을 위해 on-line 분석장치 Multigas 2000(Seres)와 이동식 분석장치(rbr-ecom-KD)가 오차를 줄이기 위해 동시에 사용되었으며 SO₂와 NH₃의 간섭을 방지하기 위하여 농축인산을 사용하는 NH₃ 포집장치를 설치하였다. 탈황탈질을 위한 NH₃ 첨가제는 SO₂ 및 NO_x의 초기농도에 대한 당량비($\alpha = \text{NH}_3 / (\text{SO}_2 + \text{NO}_x)$)에 따라 주입되었으며, C₂H₄는 NO_x의 초기농도에 대한 몰비($\beta = \text{NH}_3 / \text{NO}_x$)로 주입되었다.

Table 1. Pulse and gas composition specifications adopted for experiments

Items		Range	Remarks
Pulse	Base voltage	30 kV	Flow rate; 800-3000 Nm ³ /hr
	Peak voltage	70 kV (360 A)	
	Frequency	0.68-1.33 kHz	
	Rising time	200 nsec	
	FWHM	250 nsec	
Gas composition	SO ₂	300-400 ppm	
	NO _x	100-250 ppm	
	O ₂	3-4 %	
	H ₂ O	6-8 %	
	Dust	5 mg/Nm ³	

3. 결과 및 고찰

앞서 언급한 바와같이 플라즈마 기술을 이용한 석탄화력발전소 배가스중의 SO₂/NO_x 동시제거를 위한 반응변수로서 순수 코로나방전(corona discharge)의 에너지 인가량 (Whr/Nm³), NH₃ 주입하에서 코로나 방전유무의 영향, 가스온도, 반응기 체류시간 및 C₂H₄ 첨가제 영향 등에 대하여 실험을 수행하였다. 순수 전기적 에너지에 의한 SO₂ 제거율은 가스온도 90-120 °C에서 단지 20-30%정도로 에너지 인가량(3-16Whr/Nm³)의 변화를 크게 하여도 거의 영향을 받지 않았으며, 그러나 가스온도가 65 °C 로 낮아짐에 따라 20-50% 범위로 조금씩 증가하는 경향이 있음이, 이전의 실험결과(Nam 등, 1999; 2000)로부터 얻어졌다. 가스온도 90 °C, 같은 조건의 코로나 방전하에서 NH₃ 주입($\alpha=0.8$)을 하였을 경우 SO₂ 제거율은 90%이상으로 급격히 증가하였으며, 전기에너지를 중단하였을

경우 50%이하로 감소하였다. 이것은 NH₃가 SO₂ 제거에 중요한 역할을 하고 있음을 나타내며, 전기에너지에 의한 배가스 energization도 상대적으로 높은 본 실험의 가스온도에서는 thermochemical reaction을 억제하고 SO₂ 제거율을 향상시키는 것으로 볼수 있다. 이러한 현상은 Civitano (1993) 및 Kim 등(1998)에 의해 수행된 실험실 및 산업체 적용실험에서 비슷한 결과를 발견할수 있다.

Fig. 2는 첨가제 주입없이 순수 코로나 가스방전을 위한 에너지 인가량 변화에 대한 NO_x 제거율을 나타내고 있다. SO₂ 제거와 달리, 에너지 인가량(3-16Whr/Nm³)이 증가함에 따라 NO_x 제거율이 모든 가스온도에서 꾸준히 증가하고 있음을 알 수 있다. 약 50-65%의 NO_x 제거율이 에너지 인가량 8-16Whr/Nm³ 범위에서 얻어졌으며, 낮은 전기 에너지(3-7Whr/Nm³)에서는 20-40% 정도만이 가능하였다. 가스온도 측면에서는 유입온도 90, 120 °C가 낮은 온도 65 °C 보다 탈질을 위한 좋은 조건을 형성하고 있음을 알 수 있다. 실용화를 위한 플라즈마 기술의 최대 단점이 높은 전력소비량이라고 볼 때, 낮은 전기에너지 범위인 3-6Whr/Nm³가 바람직하며 이 량은 전체 전력생산량(500MW 기준)의 2-3% 범위에 있으므로 타당성을 지니고 있으나 낮은 NO_x 제거효율이 문제점으로 지적되고 있다(Nam 등, 2000).

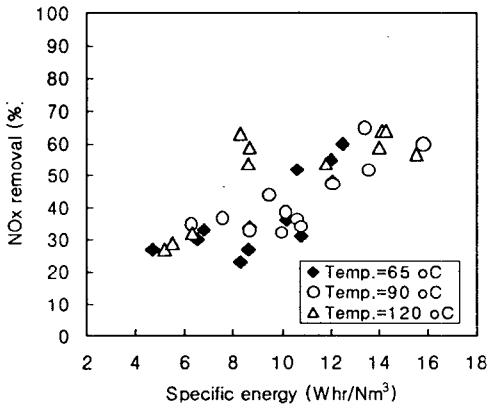


Fig. 2. NO_x removal characteristics as a function of specific energy at various flue gas temperatures(150ppm NO_x, 1.3 kHz, 1500-2000 Nm³/hr).

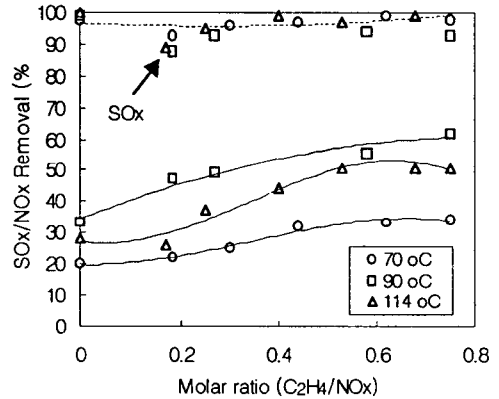


Fig. 3. Effects of both additives(NH₃,C₂H₄) on simultaneous removal of SO₂/NO_x (1530 Nm³/hr, 0.68 kHz, α=0.8).

따라서, 전력소비량을 저감하고 상대적으로 높은 NO_x 제거율을 얻기 위하여 NH₃ 및 C₂H₄ 첨가제 주입이 요구되었다. 특히, Fig. 2에서 코로나 방전시 발생된 활성 라디칼(O, OH, HO₂) 및 오존(O₃)의 생성이, 낮은 에너지 인가량(<6 Whr/Nm³)에서는 떨어지기 때문에 아래 기본반응을 통한 NO의 NO₂ 전환이 활발하지 못하게 되고, 결국 낮은 NO_x 제거율에 이르게 된다.

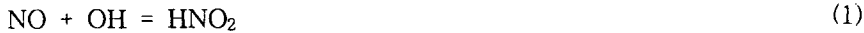


Fig. 3는 에너지 인가량 3.7 Whr/Nm^3 , 가스온도 70, 90 그리고 114°C , 일정한 NH_3 ($\alpha=0.8$) 주입하에서 C_2H_4 주입량(β)을 변화시키면서 SO_2/NO_x 동시 제거율을 살펴 보았다. 예상했던 대로 약 90% 이상의 SO_2 제거율이 NH_3 주입 및 전기에너지로 얻어졌으며, 그러나 C_2H_4 주입량의 변화는 탈황 반응환경에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 본 실험의 비교적 높은 가스온도 범위는 고효율 탈황조건을 여전히 충족시키는 것으로 볼수있다. 반대로, 일정한 전기에너지 주입하에서 NO_x 제거율은 C_2H_4 량이 증가함에 따라 꾸준히 증가하다가 $\beta=0.5$ 이상에서는 최고값을 가지는 정상상태(steady-state)에 이르게 된다. 특히, 탄화수소의 주입은 peroxide 및 HO_2 라디칼의 생성을 촉진시켜 반응 (2)에 의한 NO_2 농도의 급격한 증가를 잘 설명해 주고 있으며, 약 60%의 NO_x 제거율이 $\beta=0.6$, 가스온도 90°C 에서 얻어졌다. Dinelli 등(1990)의 $1000 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ 가스처리량 실험 결과에서도 75-90%의 비슷한 SO_2 제거율이 확인되었으며, 탄화수소 첨가제의 주입이 없는 상태에서는 20-30% NO_x 제거율이 에너지 인가량 $3\text{-}6\text{Whr/Nm}^3$ 범위에서 얻어졌으므로 본 실험결과를 잘 보증하여 준다.

4. 결 론

본 연구의 실질적 의미는 석탄화력발전소 실배가스 조건하에서 플라즈마 기술을 이용한 SO_2/NO_x 동시처리를 위해 파일럿플랜트 규모의 실험을 수행하였다는 것이며, 몇 가지 반응특성에 대한 결론은 다음과 같다.

- SO_2 제거율은 가스방전에 소요된 전기에너지의 영향보다는 유입가스 온도에 더 영향을 받으며, NH_3 가 반응기로 주입될 경우 열화학반응(<50%)이 어느정도 영향을 미치다가 전기에너지가 동시에 투입되자 약 90% 이상의 탈황율이 가능하였다.
- NO_x 제거율은 전기에너지 인가량이 증가함에 따라 증가하는 경향이 있고, $3\text{-}6\text{Whr/Nm}^3$ 범위에서는 활성 라디칼 생성이 활발하지 못하여서 단지 20-30% 제거율만 기대할수 있었다. C_2H_4 주입은 NO 의 NO_2 전환율을 증가시켜 NO_x 제거율을 증가시키고, 낮은 전력소비량 3.7Whr/Nm^3 에서 약 60% 제거율이 얻어졌다.
- 따라서, NH_3 와 C_2H_4 가 동시에 주입되었을 경우, 약 90/60%의 SO_2/NO_x 동시 제거율이 3.7Whr/Nm^3 에서 가능하였다. 한편, 산업체 플라즈마 실험에서 첨가제 주입에 의한 반응 효율 향상과 전력소비량 저감은 향후 실용화를 위한 중요한 결과로 볼 수 있다.

참 고 문 헌

Civitano, L., 1993, Industrial application of pulsed corona processing to flue gas. Non-Thermal plasma techniques for pollution control. Part B: edited by Penetrante, B. M. and Schultheis, S. E., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg,

103-130.

- Dinelli, G., Civitano, L. and Rea, M., 1990, Industrial experiments on pulse corona simultaneous removal of NO_x and SO_2 from flue gas. *IEEE Transactions on industry applications*, vol. 26. No. 3, 535-541.
- 함성원, 박현휘, 목영선, 1999, 저온 플라즈마를 이용한 질소산화물 제거. *화학공학회지*, 37, 5, 759-766.
- Kim, H. H., Wu, C. X., Katsura, S. and Mizuno, A., 1998, Non-thermal plasma processing for $\text{DeNO}_x/\text{SO}_x$. Presented at the 7th Inter. Conf. on electrostatic precipitation, Kyongju, Korea, Sept. 20-25.
- Masuda, S. and Nakao, H., 1986, Control of NO_x by positive and negative pulsed corona discharges. Presented at the IEEE Ind. Appl. Soc. Annu. Conf., Denver CO.
- Nam, C. M., Jang, K. R., Chi, J. W., Eum, H. M. and Han, Y. W., 2000, Industrial plasma experiments for simultaneous removal of SO_2/NO_x from a coal-fired, power plant. Presented at International Conference on Combustion, Incineration/Pyrolysis and Emission Control (ICIPEC), June 8-10, Seoul. Korea.
- 남창모, 지준화, 장경룡, 엄희문, 한영욱, 1999, 첨가제 활용에 따른 플라즈마 배연탈황탈질 특성. 제29차 한국대기환경학회, 260-261.
- 남창모, 장경룡, 엄희문, 지준화, 2000, 플라즈마 배연탈황탈질 동시처리 공정 실험보고서. 한전전력연구원 환경그룹, TM.92CJ07.P2000.50.
- Sloss, L. L., Hjalmarsson, A. K., Soud, H. N., Campbell, L. M., Stone, D. K., Shareef, G. S., Emmel, T., Maiboidi, M., Livengood, C. D. and Markussen, T., 1992, Nitrogen oxides control technology. Fact book.
- Tokunaga, O., Namba, H. and Hirota, K., 1993, Experiments on chemical reactions in electron-beam-induced NO_x/SO_2 removal. Part B: edited by Penetrante, B. M. and Schultheis, S. E., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 55-62.
- Vogtlin, G. E. and Penetrante, B. M., 1993, Pulsed corona discharge for removal of NO_x from flue gas. *Non-Thermal plasma techniques for pollution control. Part B:* edited by Penetrante, B. M. and Schultheis, S. E., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 187-198.
- Vymazal, D. C., Wrobel, B. A. and Sarkus, T., 1993, Advanced FGD design for Northern Indiana public service companys bailyly generating status. Presented at the EPRI/EPA/DOE SO_2 control symposium, Boston, Massachusetts, August.