

## 저온 플라즈마를 이용한 배가스 처리공정 파일럿 플랜트 연구

목영선<sup>†</sup> · 김경태 · 남인식<sup>\*</sup>

포항산업과학연구원 대기환경연구팀

<sup>\*</sup>포항공과대학교 환경공학부

(1999년 2월 25일 접수, 1999년 8월 23일 채택)

## Pilot Plant Study on Non-Thermal Plasma Flue Gas Treatment Process

Young Sun Mok<sup>†</sup>, Kyong Tae Kim and In-Sik Nam<sup>\*</sup>

*Air Protection Research Team, Research Institute of Industrial Science and Technology*

*<sup>\*</sup>School of Environmental Engineering, Pohang University of Science and Technology*

(Received 25 February 1999; accepted 23 August 1999)

### 요 약

철광석 소결공정에서 배출되는 배가스로부터 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub>를 동시에 제거하기 위하여 펄스 코로나 방전을 이용하는 저온 플라즈마 공정의 적용 가능성을 시험하였다. 본 연구는 파일럿 플랜트 규모로 수행되었다. 플라즈마 반응기의 전극 구조는 상용화된 전기집진기의 전극구조와 동일하게 구성하였다. 펄스 고전압을 발생시키는 펄스발생장치로서 자기펄스압축기를 사용하였다. 플라즈마 반응기에 저항을 병렬로 연결하여 펄스 폭을 1 μs 이내로 줄일 수 있었으며, 저항에 인덕터를 직렬 연결하여 저항으로 흐르는 전류를 차단시켜 전력 손실을 최소화하였다. 이러한 방법으로 피크전압 110 kV, 피크전류 2.3 kA인 펄스 전력을 플라즈마 반응기에 공급할 수 있었다. SO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub>의 제거효율을 향상시키기 위하여 암모니아와 프로필렌을 첨가제로 주입하였다. 본 연구의 펄스 코로나 방전 공정에서는 불과 3.0 Wh/Nm<sup>3</sup>의 에너지밀도에서 배가스의 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub>를 각각 95%와 60% 이상 제거할 수 있었다.

**Abstract** – A non-thermal plasma process using pulsed corona discharge was applied to the simultaneous removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> from an iron-ore sintering flue gas. This study was performed on a pilot scale, which is the most advanced demonstration of this process. The electrode structure of the plasma reactor is the same with that of conventional electrostatic precipitator. We made use of magnetic pulse compressor to produce high voltage pulse. The pulse length was reduced to less than 1 μs by connecting a resistor in parallel with the plasma reactor. An inductor was added to the resistor in series to minimize the loss by restricting the current flowing through it. By this way, we were able to deliver pulse power with peak voltage of 110 kV and peak current of 2.3 kA to the plasma reactor. Additives such as ammonia and propylene were used to increase the removal efficiencies of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>. In this pulsed corona discharge process, the removal efficiencies of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> obtained at an energy density of only 3.0 Wh/Nm<sup>3</sup> were 95% and 60%, respectively.

**Key words:** Non-thermal Plasma, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, Pulsed Corona Discharge, Additive

### 1. 서 론

펄스 코로나 방전을 이용하는 저온 플라즈마 공정은 대표적인 동시 탈황/탈질 기술이다. 최근 10여 년간 이 기술에 대해 많은 연구가 수행되어 왔으며, 실험실 규모의 장치에서 많은 고무적인 결과들이 얻어졌다[1, 2-7]. 저온 플라즈마를 이용한 탈황, 탈질 기술은 기존의 공정에 비해 유해한 대기오염물을 동시에 제거할 수 있다는 점, 건식공정이므로 2차적인 폐수처리 문제가 없다는 점, 부지면적 축소 등의 장점이 있다[5, 8, 9].

방전극과 집진전극 사이에 매우 빠른 상승시간 및 짧은 폭을 가진 펄스 고전압을 공급해 주면 매우 강력한 코로나 방전이 일어난다[1].

이런 조건하에서는 질량이 매우 작은 전자는 고속으로 가속되는 반면에 질량이 큰 이온은 짧은 시간 동안에 거의 가속되지 못한다. 따라서 이온 및 중성입자의 온도는 낮고 전자의 온도는 높은 비평형 플라즈마(non-equilibrium plasma) 상태가 된다. 펄스 코로나 방전에 의해 유도된 저온 플라즈마 상태에서는 전자들의 수명이 매우 짧고 또 전자들이 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub> 등 유해가스와 직접 충돌할 확률보다는 질소, 산소, 수분 등과 같은 배경기체(background gas)와 충돌할 가능성이 훨씬 높다. 따라서 탈황/탈질 과정은 생성된 자유전자가 직접 유해가스를 분해한다기 보다는 먼저 산소, 수분, 질소 등과 충돌하여 반응성이 큰 라디칼을 생성시켜 이들이 이산화황 및 질소화합물과 반응하는 메커니즘을 갖게 된다[1, 10]. 저온 플라즈마 탈황/탈질 공정의 주요 단계를 살펴보면 다음과 같이 요약될 수 있다. (1) 평균 에너지가 5-20 eV 범위인 자유전자의 생성; (2) SO<sub>2</sub>와 NO를 각각 황산과 질산

<sup>†</sup>E-mail: mokys@risnet.rist.re.kr

으로 전환시키는데 필요한 O, OH, HO<sub>2</sub> 라디칼 및 오존 생성; (3) 황산 및 질산을 암모늄염으로 전환하기 위한 NH<sub>3</sub>의 첨가; (4) 집진기에 의한 암모늄염의 포집[11]. 배가스 중의 산소, 질소, 수분 등은 코로나 방전에 의해 O, N, OH 라디칼 및 오존을 생성시키고, 이러한 성분들이 SO<sub>2</sub> 및 NO<sub>x</sub>와 반응하여 각각 황산과 질산을 생성시킨다. 황산과 질산은 암모니아와 같은 염기성 물질에 의해 중화되어 수 μm 가량의 입자형태인 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>로 전환되어 전기집진기 또는 여과집진기에 의해 포집된다.

저온 플라즈마 기술은 초기투자비 및 설치부지가 작게 평가되고 부산물의 처리도 간단한 반면 탈황효율에 비해 질소산화물 제거효율이 낮고 운전전력이 큰 문제점이 있다[5, 8]. 이태리의 ENEL에서 수행한 파일럿 플랜트 연구결과를 보면 플라즈마 탈황/탈질 공정의 운전전력은 화력발전소 발전량의 약 5.3%에 이르는 것으로 보고되었다[9, 10, 12]. 한편, 저온 플라즈마 공정과 유사한 전자빔 공정의 경우 화력발전소 발전량의 약 1.5%에 이르는 전력을 사용하고 있다[12]. 따라서, 향후 플라즈마 공정의 실용화를 위해서는 운전전력소모가 최소한 전자빔 공정의 전력소모 수준까지 접근할 필요가 있다. 또한, 실험실 규모의 장치에서 많은 고무적인 결과들이 얻어졌을지라도, 본 기술의 실용화 가능성 검증 및 기술의 진보를 위해서는 실험실적인 연구 단계를 넘어 파일럿 플랜트 규모로 연구를 수행하여야 할 것으로 판단된다. 그럼에도 불구하고 지금까지는 파일럿 플랜트 이상의 대형 시설의 경험이 부족한 문제점이 있다[9, 11].

저온 플라즈마 공정은 직류 고전압을 펄스 고전압으로 변환시켜주는 펄스발생장치를 사용한다. 현재까지 널리 사용되었던 펄스발생장치는 비교적 쉽고 값싸게 제작할 수 있는 회전 스파크 갭 스위치(rotary spark gap switch)이다[11]. 그러나, 이 장치는 반복되는 스위칭 동작으로 인해 스파크 갭 전극이 마모되어 결국에는 장치 수명이 너무 짧아 실용화 설비에 적용하기에는 어려움이 있다. 펄스발생장치의 수명은 저온 플라즈마 공정의 실용화를 위해 필수적으로 해결해야 할 문제이다. 수명에 관련된 문제는 자기펄스압축기술(magnetic pulse compression technology)을 이용하여 펄스발생장치를 제작함으로써 해결될 수 있다[11]. 공정의 운전 전력과 같은 경제성을 고려한다면 장치의 수명 뿐만 아니라 직류/펄스 변환 효율 또한 펄스발생장치가 갖추어야 할 중요한 요소이다.

본 연구에서는 파일럿 플랜트 규모의 저온 플라즈마 탈황/탈질 설비를 철광석 소결공장(iron-ore sintering plant)에서 배출되는 배가스 처리에 적용하였다. 파일럿 플랜트는 펄스발생장치로서 2단계 자기펄스압축기(2-stage magnetic pulse compressor)를 사용하고 있다. 파일럿 플랜트 연구의 목적은 대형 설비에서 플라즈마 탈황/탈질 시스템의 구현 가능성 및 실용화 가능성을 검증하는 것이다. 파일럿 플랜트의 배가스 처리 능력은 5,000 m<sup>3</sup>/h이고, 반응기의 전극 구조는 기존의 상용화된 전기집진기와 동일하게 구성하였다. 탈황/탈질 효율을 증가시켜 전체적인 소요 운전 전력을 저감시키기 위한 반응첨가제로서 암모니아와 프로필렌이 사용되었다.

## 2. 실험내용과 방법

### 2-1. 파일럿 플랜트 구성 및 실험방법

본 연구에서 사용한 파일럿 플랜트는 철광석 소결공장의 배가스 일부를 유입시켜 처리하고 있다. 파일럿 플랜트는 Fig. 1과 같이 탈황/탈질을 유도하는 플라즈마 반응기와 생성물을 포집하는 전기집진기로 구성되어 있다. 플라즈마 반응기의 방전극에는 양성 직류 고전압을 펄스발생장치를 이용하여 펄스 고전압으로 변환하여 인가하며, 전기집진기에는 음성 직류 고전압을 인가한다. 중화제로서 사용되는 암모니아와 반응첨가제인 프로필렌은 반응기 입구에서 주입되며, SO<sub>2</sub>와

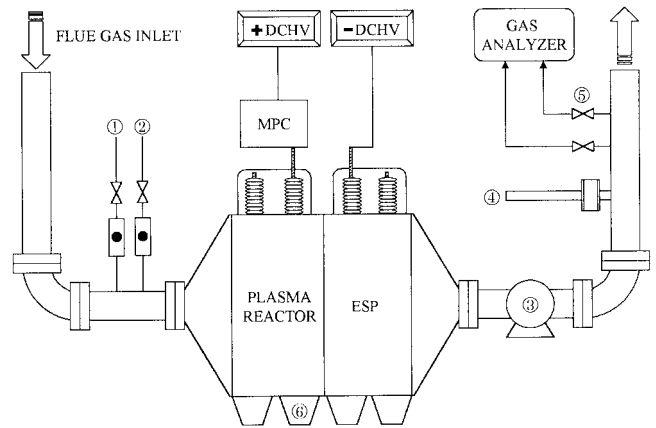


Fig. 1. Schematic of the non-thermal plasma deSO<sub>2</sub>/deNO<sub>x</sub> pilot plant.

1. Ammonia injection

2. Additive injection

3. ID fan

4. Dust sampling port

5. Gas sampling port

6. Hopper

MPC: Magnetic pulse compressor, ESP: Electrostatic precipitator, DCHV: DC high voltage power supply

NO<sub>x</sub>의 농도분석을 위한 시료 채취구가 반응기 입출구에 설치되어 있다. 반응기 전단과 후단에는 배가스 온도를 측정할 수 있도록 열전쌍(thermocouple)이 설치되어 있다. 배가스는 내경이 340 mm인 배관 및 다공 분산판을 통과하여 플라즈마 반응기로 유입된다. 플라즈마 반응기에 유입되는 배가스의 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub>는 반응기를 통과하며 고체 상태인 암모늄염으로 전환되어 전기집진기에서 포집된다. 최종 생성물인 황산암모늄과 질산암모늄의 전기비저항은 대략 10<sup>5</sup> ohm-cm 가량이다[11].

본 연구의 중점은 탈황/탈질 플라즈마 반응기이며 이의 내부 구조는 Fig. 2와 같다. 방전극으로 사용된 강철선의 직경은 3 mm이고, 접지되어 있는 평판의 너비와 길이는 각각 2 m와 5 m이다. 접지되어 있는 평판간의 거리는 200 mm이며 방전극은 두 개의 접지판 사이에 위치하고 있다. 따라서, 방전극과 접지판과의 거리는 100 mm가 된다. 배가스가 통과되며 처리되는 반응기의 유효 폭은 1.2 m로 제작되어 플라즈마 반응기는 총 6개의 배가스 유로를 가지고 있다. 플라즈마 반응기는 방전극(양극)과 접지판(음극)으로 구성되어 있어 일종의 콘덴서라고 볼 수 있으며, 정전용량(capacitance)은 약 4.0 nF이다. 두 개의 접지판 사이에 위치하고 있는 방전극의 구조는 Fig. 3과 같다. 접지판의 높이가 2 m이므로 스트리머 코로나 방전이 일어날 수 있는 방전극 1개의 유효길이 또한 2 m라고 할 수 있으며, Fig. 3과 같은 방전극 1 세트는 총 16개의 방전극으로 구성되어 있고, 플라즈마 반응기는 6개의 배가스 유로를 가지고 있어 플라즈마 반응기의 총 방전극 길이는 192 m가 된다.

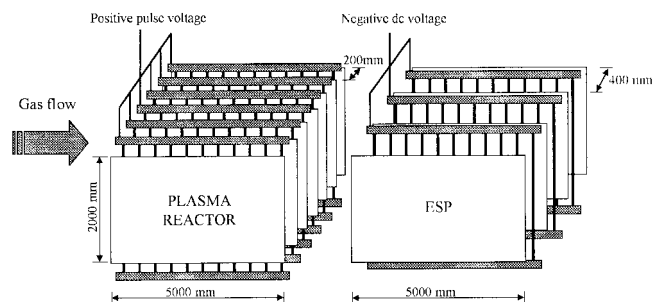


Fig. 2. Electrode structure of the pilot plant.

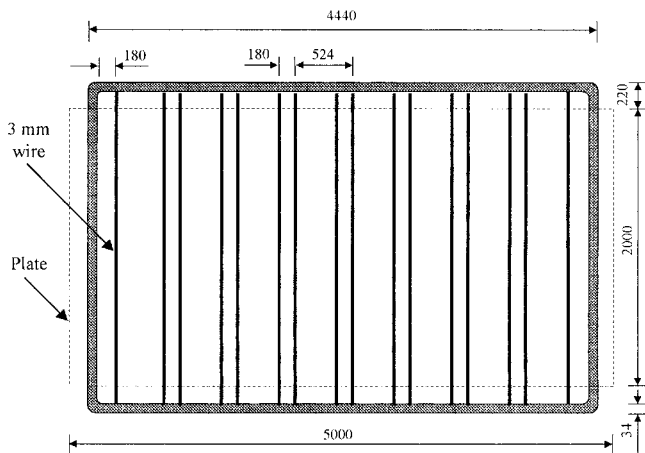
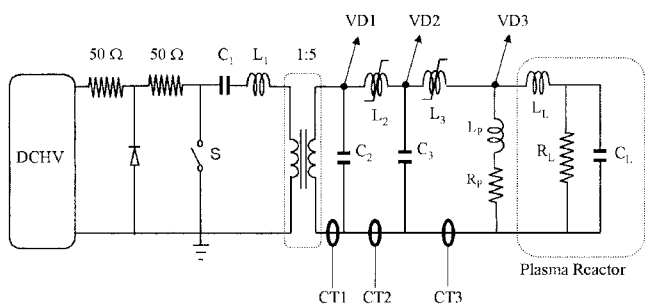


Fig. 3. Arrangement of the 3 mm wires used as discharging electrode.

반응기 입출구 온도는 소결기 운전조건에 따라 조금씩 변화하나 대략 입구 온도는 150 °C, 출구 온도는 100 °C이다. 소결기 배가스의 조성은 15%의 O<sub>2</sub>, 70%의 N<sub>2</sub>, 8%의 H<sub>2</sub>O, 5%의 CO<sub>2</sub> 그리고 1%의 CO로 구성되어 있다. 반응기 입구의 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub> 농도는 둘다 150 ppm 정도이며 소결기 운전조건에 따라 조금씩 변화한다. 소결기의 배가스에는 약 30-50 mg/Nm<sup>3</sup>의 철광석 분진이 함유되어 있는데, 분진의 평균 직경은 약 10 μm이다. 탈황/탈질 시험은 배가스 유량 3,500 m<sup>3</sup>/h(150 °C)에서 수행되었다. 이 유량을 표준상태(0 °C, 1 기압)로 환산하면 2,260 Nm<sup>3</sup>/h이 된다. NO<sub>x</sub> 농도는 화학발광법을 이용하는 NO-NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> Analyzer(Model 42H, Thermo Environmental Instrument, Inc.)를 이용하여 분석하였고, SO<sub>2</sub> 농도는 Pulsed Fluorescent SO<sub>2</sub> analyzer(Model 43C, Thermo Environmental Instrument, Inc.)를 이용하여 분석하였다. 암모니아는 반응기 입구에서 0-360 ppm 범위로 주입되었고, 프로필렌은 0-121 ppm 범위로 주입되었다. 미반응 프로필렌의 농도는 기체 크로마토그래피를 이용하여 분석하였다.

## 2-2. 자기펄스압축기

Fig. 4는 2단계 자기펄스압축기의 단순화된 전기회로도이다. 직류 고전압 power supply(Maxwell CCDS-1040-P-1-220)의 직류 고전압(30 kV)이 축전기 C<sub>1</sub>에 충전한다. 외부신호에 의해 사이라트론(thyratron) 스위치(EEV, CX1525A)가 닫히면, C<sub>1</sub>에 저장된 에너지는 약 4 μs의 충전시간을 가지고 C<sub>2</sub>로 방전되며, 이때 전압이 1:5 비율로 승압된다. C<sub>2</sub>가 충전되는 동안에는 회로에 큰 인덕턴스가 주어져 첫 번째 자기스위치(L<sub>2</sub>)가 닫혀 있게 된다. 첫 번째 자기스위치가 포화되고 나면 C<sub>2</sub>에 충전된 에너지는 C<sub>3</sub>로 흘러 충전을 하며 이때의 충전시간은



C<sub>1</sub>: 200 nF; C<sub>2</sub>: 8 nF; C<sub>3</sub>: 8 nF; L<sub>1</sub>: 12 μH; L<sub>2</sub>: 25.3 μH; L<sub>3</sub>: 2.6 μH

Fig. 4. Electrical circuit of the 2-stage magnetic pulse compressor.

대략 1 μs이다. 두 번째 자기스위치(L<sub>3</sub>)가 포화되면 C<sub>3</sub>의 에너지는 반응기로 전달된다. 방전극에 펄스 고전압이 인가되면 전압은 빠르게 상승하며 반응기를 충전시키기 시작한다[13]. 방전극과 집지사이의 전압이 코로나 개시전압에 도달한 후 통계적 지연시간(statistical time lag)이라는 일정시간이 지나면 방전극으로부터 코로나 방전이 시작되어 배가스의 질량이 파괴된다[10, 13].

각 단의 자기스위치는 2605CO Metglas Amorphous Core(15 μm thick, 2" wide sheet)를 이용하여 설계되었다. 플라즈마 반응기는 코로나 개시 전에는 축전기로 코로나 개시 후에는 가변축전기와 가변저항의 병렬구조로 표현되어야 한다[11]. Fig. 4에서 L<sub>L</sub>은 반응기의 부유 인덕턴스(stray inductance)이며, C<sub>L</sub>는 가변축전기, R<sub>L</sub>은 가변저항을 나타낸다. 코로나 방전이 아크 방전으로 전이되지 않으려면 펄스 폭이 1 μs 이내로 좁아져야 한다[10]. 코로나 종료후 반응기에 남아있는 공간전하는 반응기에 병렬로 저항(R<sub>p</sub>)을 설치하면 소모되므로 펄스 폭이 좁아질 수 있다. 그러나 반응기에 병렬로 저항을 설치하게 되면 펄스 고전압이 인가되는 동안 저항으로도 전류가 흘러 전력 손실이 된다. 이러한 손실을 막아주는 것이 저항에 직렬로 연결된 인덕터(L<sub>p</sub>)이다. 인덕터는 포화되기 전까지 저항 방향으로 흐르는 전류를 억제시켜 주므로 손실을 최소화 할 수 있다. 본 연구에서 반응기에 병렬로 설치된 저항은 400 ohm이고, 인덕터의 인덕턴스는 200 μH이다. Fig. 4의 직류 고전압 power supply의 최대 출력은 40 kW이며, 펄스 반복률은 200 Hz까지 가변 가능하다. 본 펄스발생장치의 수명은 펄스 회수 3×10<sup>9</sup> 이상이다.

전압은 1/10,000의 감쇠비를 갖고 있는 전압분배기(voltage divider)를 이용하여 측정하였고, 전류 측정은 주문 제작된 5 kA까지 측정 가능한 변류기(current transformer)를 사용하였다. 전압과 전류 신호는 디지털 오실로스코프(LeCroy 9361)에 저장되었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 전압 및 전류 파형

Fig. 5는 Fig. 4의 VD1, VD2, VD3에서 측정된 전압, 그리고 Fig. 6은 Fig. 4의 CT1, CT2, CT3에서 측정된 전류를 나타낸다. 펄스 압축 과정은 이들 그림에 잘 나타나 있다. 반응기의 방전극에 인가된 전압 및 전류 파형은 VD3와 CT3에서 측정된 것이며, 피크 전압과 피크 전류는 각각 110 kV와 2.3 kA이다. 코로나 전류는 약 500 ns 이내에 종료됨을 알 수 있고 펄스 폭은 약 1 μs이다. 앞에서 언급한 바와 같이 높은 에너지를 가진 자유전자를 발생시켜 라디칼 생성에 이

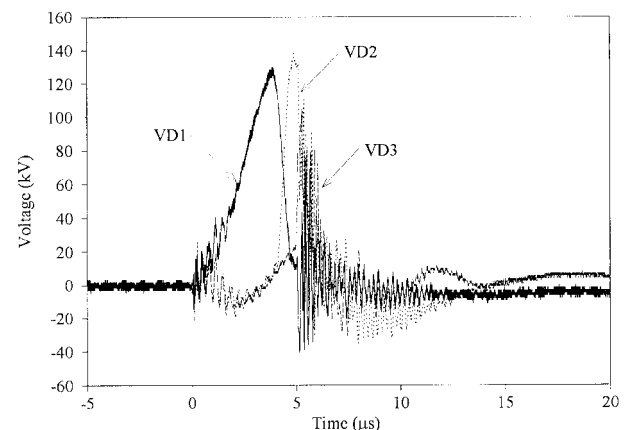


Fig. 5. Voltage waveforms measured at VD1, VD2 and VD3 indicated in Fig. 4.

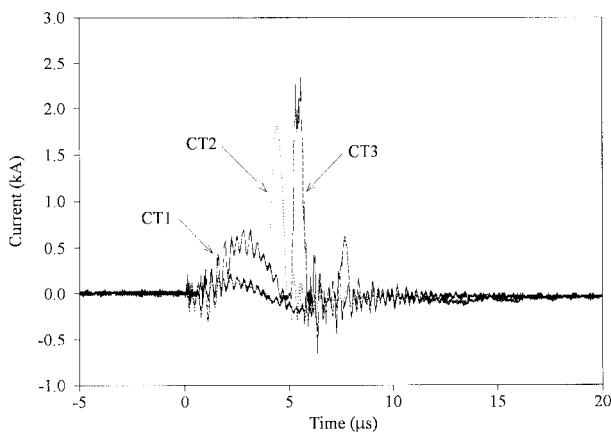


Fig. 6. Current waveforms measured at CT1, CT2 and CT3 indicated in Fig. 4.

용하기 위해서는 전압의 빠른 상승시간이 매우 중요한데, 본 실험에서 반응기에 인가된 전압의 상승시간은 약 200 ns로 매우 빠르게 전압이 상승함을 알 수 있다. 전압 파형(V)과 전류 파형(I)을 곱하면 전력이 되며 반응기에 인가되는 피크 전력은 약 250 MW에 이르고 있다. 전력을 시간에 대해 적분하면 펄스당 반응기에 공급된 에너지(E)가 된다:

$$E = \int_0^t V I dt' \quad (1)$$

Fig. 4의 CT3에서 측정된 전류는 실제로 반응기에 병렬로 연결된 저항으로 흐르는 전류를 포함하고 있으므로 VD3와 CT3에서 측정된 전압과 전류의 곱을 식 (1)과 같이 적분하면 단위 펄스당 반응기로 투입된 에너지와 병렬 저항에서 소모된 에너지의 합이 된다. VD3와 CT3에서 측정된 전압과 전류를 가지고 식 (1)을 계산하면 펄스당 부하(반응기와 병렬 저항으로 공급된 에너지는 60 J/pulse)가 된다. 전류측정 위치를 옮겨 순수히 반응기로 흐르는 전류만을 가지고 다시 같은 계산을 반복하면 저항에서 소모되는 에너지는 불과 펄스당 약 3 J 미만으로 매우 작음을 알 수 있는데, 이 이유는 반응기에 병렬로 인덕터를 설치하여 전류가 저항 방향으로 흐르지 못하게 되었기 때문이다. 직류 고전압 power supply에 들어오는 전력과 반응기에 공급되는 전력을 비교하면 펄스변환효율은 약 65% 가량으로 기존에 플라즈마 탈황/탈질을 위해 사용되어 오던 회전스파크갭스위치의 30%와 비교하면 매우 높은 효율이다.

Fig. 2의 플라즈마 반응기는 총 방전극 길이가 192 m로서 펄스당 반응기에 공급된 에너지 60 J/pulse를 방전극 단위길이당 공급된 에너지로 환산하면 약 0.3 J/pulse/m가 된다. 문헌에 의하면 플라즈마 반응기 설계에 있어서 펄스당 방전극 1 m에 공급되는 에너지를 1-3 J/pulse/m로 설계하는 것이 바람직하다고 보고하고 있으나[11], 본 실험결과에 의하면 1-3 J/pulse/m 수준으로 에너지를 증가시키는 것이 불가능하였다. 왜냐하면, 공급되는 에너지를 증가시키기 위하여 전압을 상승시키면 방전극과 접지사이에 스파크가 발생되었기 때문이다.

### 3-2. 펄스 코로나 방전을 이용한 동시 탈황/탈질

Fig. 7은 탈황/탈질 제거성능에 미치는 암모니아 농도의 영향을 나타낸다. 여기서 에너지 밀도 P/Q(전력/배가스유량)는 표준상태(0°C, 1 기압)에서의 배가스 유량과 평균 방전전력을 가지고 계산하였다. 평균 방전전력은 펄스반복률(f)과 펄스당 투입된 에너지(E)로부터 다음 식과 같이 계산된다:

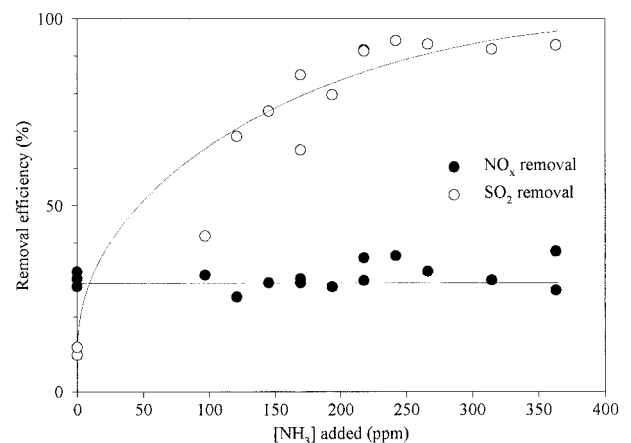


Fig. 7. Effect of ammonia addition on the removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>.

(Inlet concentration of SO<sub>2</sub>: 150±20 ppm; Inlet concentration of NO<sub>x</sub>: 150±20 ppm)

$$P = fE \quad (2)$$

식 (2)에 의하면 펄스반복률이 100 Hz일 때 평균 방전전력이 6 kW가 되어 본 실험에서의 에너지밀도(P/Q)는 평균 방전전력을 기준으로 약 2.6 Wh/Nm<sup>3</sup>가 된다. 그러나 펄스발생회로의 펄스변환효율 65%를 고려하면 실제 에너지밀도는 4.0 Wh/Nm<sup>3</sup>이 된다. 소결공정 배가스중 이산화황과 질소산화물 농도는 130-170 ppm 범위로 변하고 있으나, 당량비는 이산화황과 질소산화물 농도를 각각 150 ppm을 기준으로 계산하였다. 주입된 암모니아 농도는 당량비의 0.8에 해당하는 360 ppm까지 변화되었다. Civitano[11]에 의하면 미반응 암모니아 배출을 억제하기 위해서는 암모니아를 당량비의 0.8 이하로 주입해야 한다고 보고하고 있다. SO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub>는 암모니아와 각각 2 대 1 그리고 1 대 1로 반응하므로 당량비의 암모니아는 다음과 같이 계산된다:

$$SR = \frac{[NH_3]}{2[SO_2] + [NO_x]} \quad (3)$$

질소산화물의 경우 제거효율이 암모니아 농도에 크게 의존성이 없었으나, SO<sub>2</sub> 제거효율은 주입된 암모니아 농도에 크게 의존하고 있으며 암모니아를 첨가하지 않으면 약 10% 가량의 SO<sub>2</sub>만이 제거되어 암모니아 주입이 필수적임을 알 수 있다. Fig. 7에 따르면 SO<sub>2</sub>는 암모니아 주입량에 따라 95% 이상까지도 제거가 가능하다. 펄스 코로나 방전이 SO<sub>2</sub> 제거를 촉진시킨다는 것은 분명하지만, 이렇게 높은 제거효율은 다음과 같은 SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> 그리고 H<sub>2</sub>O간의 화학반응에 기인한 것으로 판단된다[11].



또한, 소결공정의 배가스에는 상당량의 철광석 분진이 포함되어 있어 분진의 표면에서 일어나는 SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> 그리고 H<sub>2</sub>O간의 불균일 화학반응(heterogeneous chemical reaction)이 SO<sub>2</sub> 제거에 크게 영향을 미쳤을 것으로 보인다. 저온 플라즈마 공정과 유사한 전자빔 공법(electron beam irradiation process)을 이용한 배가스 탈황/탈질에 있어서 불균일 화학반응의 영향은 일본의 Tokunaga 등[14]에 의해 연구된 바 있다. 그들은 배가스에 직경 5-10 μm 정도의 실리카 분말을 첨가했을 때, 탈황/탈질 효율이 크게 증가되었다고 보고하고 있다. 마찬가지로, 저온 플라즈마 공정에서도 분진표면에서 일어나는 불균일 화학반응은 탈황/탈질에 상당히 긍정적인 영향을 미칠 것이다. Clements 등[1]은

배가스에 분진이 포함된 경우와 포함되어 있지 않은 경우의 실험을 수행하였다. 배가스에 분진이 포함된 경우의 탈황/탈질 효율이 분진이 없는 경우보다 훨씬 높았는데, 이는 분진의 표면에서 일어나는 불균일 화학 반응 때문이다. 배가스에 분진이 포함되어 있을 때, 분진의 표면에서 황산 및 질산의 에어로졸 성장이 일어나므로 탈황/탈질 공정에서 바람직하지 않은 역반응을 상당히 감소시키게 된다.

위에서 살펴본 바와 같이  $\text{SO}_2$  제거는 상대적으로 쉬운 전력소모가 작지만,  $\text{NO}_x$ 는 배가스가 플라즈마 상태가 되어야 이때 발생하는 산화성 라디칼들에 의해 다른 물질로 전환되므로 투입된 전력에 크게 의존하게 된다. 따라서, 공급 전력을 증가시켜 에너지 밀도를 높이면 높은  $\text{NO}_x$  제거효율이 얻어질 것이다. 그러나 경제성 측면에서 보면 공급전력을 높이는 것은 바람직하지 못하며, 이는 저온 플라즈마 공정의 큰 문제점으로 지적되고 있다[5].  $\text{NO}$ 의 산화과정에는  $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{O}$ 의 라디칼이 주로 참여하는 것으로 보고되어 있으며 반응식은 다음과 같다[11]:



질소산화물 제거의 경우는 식 (11)과 같이 일부의  $\text{NO}_2$ 가 질산으로 전환되어 암모늄염을 형성하는 경우도 있으나, 제거되는 질소산화물의 대부분은 식 (6)-(10)에 의해 생성된  $\text{NO}_2$ 가 수분 및 암모니아와 반응하여 암모늄염을 형성시킨다고 보고하고 있다[5, 11]. 따라서, 탈황/탈질 반응기구에 있어서 펄스 코로나 방전의 주요 역할은  $\text{NO}$ 를  $\text{NO}_2$ 로 산화시키는 것이라 할 수 있다[5, 11].

문헌에 의하면 배가스에 탄화수소 계열의 물질을 주입하면  $\text{NO}_x$ 의 제거효율이 증가되어 운전전력을 저감시킬 수 있다고 알려져 있다[2, 3, 5-7]. 이들 탄화수소 반응첨가제는  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$  또는 오존과 반응하여 알킬, 알콕시, 아실과 같은 자유 라디칼을 생성시켜  $\text{NO}$  산화속도를 증가시키는 것으로 보이며, 따라서 반응첨가제의 성능은  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$  또는 오존과의 반응이 빠를수록 우수하다고 할 수 있다[7]. 일본의 Mizuno 등[2]은 첨가제로 암모니아 대신  $\text{C}_2\text{H}_4$ 를 첨가함으로써 펄스 코로나 방전 공정의 탈질 효율이 크게 증가되었다고 보고하고 있다. 가스 생성물 분석 결과 첨가제로  $\text{C}_2\text{H}_4$ 를 사용했을 때  $\text{N}_2\text{O}$  생성량이 크게 줄어들었으며 기타  $\text{HCN}$ 과 같은 유해가스가 검출되지 않았다. Mok 등[7]은 성능이 우수한 반응첨가제를 선정하기 위하여  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$ , 오존과의 반응성을 기준으로 여러 종류의 탄화수소의 성능을 비교 분석하였는데, 알켄류 탄화수소, 특히, 프로필렌이  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$ , 오존과의 반응에 있어서 반응속도가 매우 커  $\text{NO}_x$  제거에 가장 우수한 성능을 나타냄을 확인하였다. Fig. 8은 파일럿 플랜트 실험에 프로필렌을 반응첨가제로 사용했을 때의 탈황/탈질 결과를 나타낸다. Fig. 7에 보인 바와 같이  $\text{SO}_2$ 는 암모니아 존재시 쉽게 제거되므로 제거효율이 프로필렌 주입여부에 크게 관계가 없으나,  $\text{NO}_x$  제거효율은 프로필렌 주입에 따라 크게 향상됨을 알 수 있다. Fig. 8에 제시된 바와 같이, 프로필렌이 첨가되지 않았을 때는 에너지밀도  $3.0 \text{ Wh/Nm}^3$ 에서 약 40%의 질소산화물이 제거된다. 그러나, 배가스에 프로필렌을 73 ppm, 121 ppm 주입하게 되면 동일한 에너지밀도에서  $\text{NO}_x$  제거효율이 각각 51%와 70%로 증가된다. 주입된 프로필렌 73 ppm, 121 ppm은 반응기 입구의  $\text{NO}_x$  농도를 기준으로 했을 때 당량비의 0.5와 0.8에 해당하는

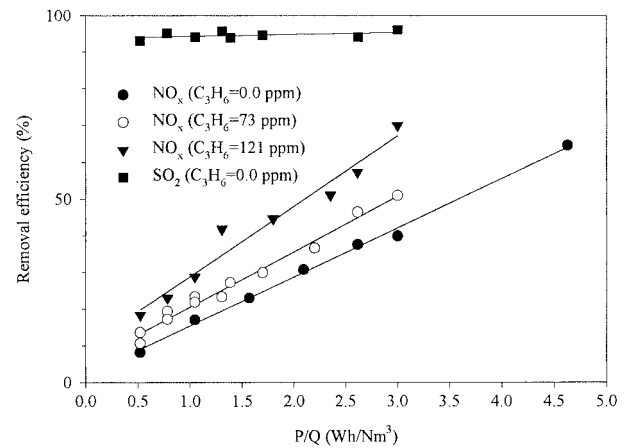


Fig. 8. Removal of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$  as a function of energy density.

(Inlet concentration of  $\text{SO}_2$ :  $150 \pm 20$  ppm; Inlet concentration of  $\text{NO}_x$ :  $150 \pm 20$  ppm; Ammonia addition: 360 ppm)

Table 1. Oxidation of nitric oxide by alkyl, acyl and alkoxy radicals

| Reactions   | Rate constants at 298 K*         |      |
|---|----------------------------------|------|
| $\text{CH}_3 \cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2$                                    | $8.0 \times 10^{-31} [\text{M}]$ | (R1) |
| $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} \cdot + \text{NO}_2$               | $7.6 \times 10^{-12}$            | (R2) |
| $\text{CH}_3\text{O} \cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{HO}_2 \cdot$                  | $1.9 \times 10^{-15}$            | (R3) |
| $\text{HO}_2 \cdot + \text{NO} \rightarrow \text{OH} \cdot + \text{NO}_2$                             | $8.3 \times 10^{-12}$            | (R4) |
| $\text{HCHO} + \text{OH} \cdot \rightarrow \text{HCO} \cdot + \text{H}_2\text{O}$                     | $1.1 \times 10^{-11}$            | (R5) |
| $\text{HCO} \cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2 \cdot$                             | $5.6 \times 10^{-12}$            | (R6) |
| $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{OH} \cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} \cdot + \text{H}_2\text{O}$ | $1.6 \times 10^{-11}$            | (R7) |
| $\text{CH}_3\text{CO} \cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3$                          | $5.0 \times 10^{-12}$            | (R8) |
| $\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot + \text{CO}_2 + \text{NO}_2$        | $1.4 \times 10^{-11}$            | (R9) |

\*Boulch et al.[15]; unit:  $\text{cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; M: three-body reaction partner.

다. Table 1은 코로나 방전시 발생하는 활성 성분인  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$ , 오존 등과 반응하여 프로필렌으로부터 생성되는 알킬, 아실, 알콕시 라디칼에 의한  $\text{NO}$ 의 산화반응기구를 나타낸다. 예를 들면,  $\text{CH}_3$ 과  $\text{CH}_3\text{O}$ 는 산소와 반응하여  $\text{CH}_3\text{O}_2$ 와  $\text{HO}_2$  라디칼을 생성하는데,  $\text{CH}_3\text{O}_2$ 는 환원되며  $\text{NO}$ 를 산화시키고,  $\text{HO}_2$  라디칼은 강력한 산화성을 가진 성분으로 식 (7)과 같이  $\text{NO}$ 를 직접 산화시킬 수 있다. 식 (R3)로부터 발생되는  $\text{HCHO}$ 는 식 (R5)와 (R6)을 거쳐  $\text{HO}_2$  라디칼을 생성하여  $\text{NO}$  산화에 도움을 주며, 프로필렌과 오존의 반응으로부터 생성되는  $\text{CH}_3\text{CHO}$ 는 식 (R7)과 (R8)에 의해 산화상태가 바뀌어 식 (R9)와 같이  $\text{NO}$ 를 산화시킨다. 식 (R9)에서 발생되는  $\text{CH}_3$ 는 다시 식 (R1)-(R4)를 거치며  $\text{NO}$  산화반응을 촉진시키게 된다. 위에 언급하였듯이 알킬, 아실, 알콕시 라디칼은  $\text{OH}$ ,  $\text{O}$ , 오존과의 반응에 의해 발생된다. 따라서, 첨가제의 성능은 이들 성분과의 반응성에 의해 결정된다고 할 수 있다. Table 2에는 반응첨가제로서 우수한 성능을 나타내는 알켄류 탄화수소에 대하여  $\text{OH}$ ,  $\text{O}$ , 오존과의 반응속도상수가 제시되어 있다[15]. Table 2에서 알 수 있듯이 프로필렌은 에틸렌보다  $\text{OH}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ 과의 반응속도가 매우 커, 에틸렌보다 우수한 성능을 나타낸다. Table 2에는 1-부텐과  $\text{O}$  및 오존과의 반응속도도 아울러 제시되어 있는데, 1-부텐에 대한  $\text{NO}_x$  제거 성능시험을 수행하지는 않았으나, 프로필렌과 유사한 반응속도를 가지는 것으로 보아  $\text{NO}$  산화반응에 있어 프로필렌과 유사한 결과를 나타낼 것으로 판단된다. 프로필렌은 휘발성유기화합물 배출규제에 해당하므로 프로필렌의 주입에 의하여 운전전력이 크게 저감되더라도 미반응 프로필렌이 있다면 환경문제가 될 것이므로 미반응 프로필렌을 억제시켜야 할 필요가 있다. 기체 크로마토그래피 분석결과에 의하면 프로필렌 1분자 분해에 대략 30 eV의 에너지

**Table 2. Rate constants for the reactions of olefin with OH, O and O<sub>3</sub> at 298 K.**

| Component | OH                    | O                     | O <sub>3</sub>        |
|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Ethylene  | $5.1 \times 10^{-12}$ | $8.1 \times 10^{-13}$ | $2.0 \times 10^{-18}$ |
| Propylene | $1.7 \times 10^{-11}$ | $4.6 \times 10^{-12}$ | $1.1 \times 10^{-17}$ |
| 1-Butene  | -                     | $4.6 \times 10^{-12}$ | $9.9 \times 10^{-16}$ |

\*Seinfeld et al.[16]; Unit: cm<sup>3</sup> molecules<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>

가 소모되는 것으로 나타났다. 즉, 배가스에 공급되는 에너지 1 Wh/Nm<sup>3</sup>당 28 ppm의 프로필렌이 분해된다. 따라서, 최대 3.0 Wh/Nm<sup>3</sup>의 에너지가 공급되는 본 실험조건에서는 84 ppm 이상으로 프로필렌을 주입하면 미반응 프로필렌이 배출된다고 할 수 있다.

현재까지 문헌에 보고된 1,000 Nm<sup>3</sup>/h급 이상의 파일럿 스케일 저온 플라즈마 탈황/탈질 연구는 이태리의 ENEL에서 수행했던 사례가 유일하다[9, 11]. ENEL에서 수행했던 파일럿 스케일 시험을 기준으로 하면 탈황 80% 이상, 탈질 50% 이상을 달성하기 위해서는 약 12 Wh/Nm<sup>3</sup>의 전력을 공급해야 하는 것으로 보고되고 있다. 더구나 12 Wh/Nm<sup>3</sup>라는 값은 효율을 무시한 방전전력을 나타내는 것이어서 펄스변환효율 30%(ENEL의 회전스파크갭스위치에서 얻어진 펄스변환효율)를 고려하면 ENEL의 실제 전력소모는 40 Wh/Nm<sup>3</sup> 이상이다. 본 실험에서의 최대 에너지밀도 3.0 Wh/Nm<sup>3</sup>는 방전전력에 기초한 것이다. 이태리의 ENEL에서 대상으로 했던 배가스와 본 연구의 배가스 조성이 서로 달라 단순 비교는 어렵겠지만, 본 연구의 운전전력은 ENEL의 결과와 비교하면 1/4에 불과하다. 그리고, 본 연구에서 얻어진 펄스변환효율은 약 65 %가량으로서 방전전력 3.0 Wh/Nm<sup>3</sup>의 실제 전력밀도는 4.6 Wh/Nm<sup>3</sup>이다. 따라서, 실제 소모된 전력을 기준으로 결과를 비교하면 전력소모량이 ENEL의 1/8-1/9 수준에 불과하다. 그러나, ENEL의 연구는 반응기 입구의 NO<sub>x</sub> 농도가 본 연구보다 2배 이상 높은 350 ppm에서 수행되었으므로, 높은 초기 NO<sub>x</sub> 농도가 부분적으로 운전전력 상승요인으로 작용하였을 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

파일럿 플랜트 규모의 저온 플라즈마 시스템에서 효과적으로 코로나 방전을 유도할 수 있었으며, 소결공정의 배가스로부터 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub>를 각각 95%와 60% 이상 제거가 가능하였다. 펄스발생장치로 사용된 자기필스압축기는 직류 고전압을 펄스 고전압으로 변환시키는데 있어서 매우 우수한 성능을 보여주었고, 반응기에 피크 전압과 피크 전류가 각각 110 kV와 2.3 kA인 펄스 전력을 공급할 수 있었다. 자기필스압축기의 펄스변환효율은 약 65%로서 기존에 펄스발생장치로 사용되어 오던 회전스파크갭스위치의 30%와 비교하면 효율이 상당히 개선되었다. SO<sub>2</sub> 제거는 암모니아 농도에 매우 민감하게 변화하고, 투입전력에 크게 영향을 받지 않았다. 반면에 NO<sub>x</sub> 제거는 암모니아 농도에 거의 무관하며 투입된 전력에 비례하여 증가되었다. 반응첨가

제로 사용된 프로필렌은 질소산화물 제거효율 향상에 매우 효과적이었으며, 이에 따라 운전전력을 저감시킬 수 있었다.

#### 참고문헌

1. Clements, J. S., Mizuno, A., Finney, W. C. and Davis, R. H.: *IEEE Trans. Ind. Applcat.*, **25**, 62(1989).
2. Mizuno, A., Shimizu, K., Chakrabarti, A., Dascalescu, L. and Furuta, S.: *IEEE Trans. Ind. Applcat.*, **31**, 957(1995).
3. Oda, T., Kato, T., Takahashi, T. and Shimizu, K.: *IEEE Trans. Ind. Applcat.*, **34**, 268(1998).
4. Shimizu, K., Kinoshita, K., Yanagihara, K., Rajanikanth, B. S., Katsura, S. and Mizuno, A.: *IEEE Trans. Ind. Applcat.*, **33**, 1373(1997).
5. Song, Y., Choi, Y., Kim, H., Shin, W., Keel, S., Chung, S., Choi, K., Choi, H., Kim, S. and Chang, K.: *J. Korea Air Pollut. Res. Assoc.*, **12**, 487(1996).
6. Vogtlin, G. E. and Penetrante, B. M.: "Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control: Part B," Penetrante, B. M. and Schultheis, S. E., Eds, Springer-Verlag, 187(1993).
7. Mok, Y. S., Nam, I., Chang, R. W., Ham, S. W., Kim, C. H. and Jo, Y. M.: "Application of Positive Pulsed Corona Discharge to Removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>," in Proc. 7th International Conference on Electrostatic Precipitation, Hilton, Kyungju, South Korea, 270(1998).
8. Masuda, S.: "Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control: Part B," Penetrante, B. M. and Schultheis, S. E., Eds, Springer-Verlag, 131(1993).
9. Dinelli, G., Civitano, L. and Rea, M.: *IEEE Trans. Ind. Applcat.*, **26**, 535(1990).
10. Bhasavanish, D., Ashby, S., Deeney, C. and Schlitt, L.: "Flue Gas Irradiation using Pulsed Corona and Pulsed Electron Beam Technology," in Proc. 9th IEEE Pulsed Power Conference, Albuquerque, New Mexico, 441(1993).
11. Civitano, L.: "Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control: Part B," Penetrante, B. M. and Schultheis, S. E., Eds, Springer-Verlag, 103(1993).
12. Penetrante, B. M.: "Pollution Control Applications of Pulsed Power Technology," in Proc. 9th IEEE Pulsed Power Conference, Albuquerque, New Mexico, 1(1993).
13. Rea, M. and Yan, K.: *IEEE Trans. Ind. Applcat.*, **31**, 507(1995).
14. Tokunaga, O., Namba, H. and Suzuki, N.: *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **36**, 807(1985).
15. Baulch, D. L., Cox, R. A., Hampson Jr., R. F., Kerr, J. A., Troe, J. and Watson, R. T.: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18**, 881(1989).
16. Seinfeld, J. H.: "Air Pollution," McGraw Hill, Inc., New York, 142 (1975).