

플라즈마 공정에 의해 생성된 부산물의 분석

김경숙[†] · 양석란 · 장경룡 · 박태성 · 엄희문

한전 전력연구원 발전연구실 환경화학그룹

(2001년 1월 9일 접수, 2001년 5월 7일 채택)

Analysis of the Byproducts Formed by Plasma Process

Kyeongsook Kim[†], Seugran Yang, Kyungryong Jang, Taesung Park and Heemoon Eum

Environment and Chemistry Research Group, Korea Electric Power Research Institute(KEPRI), 103-16, Munji, Yusong, Daejeon 305-380, Korea

(Received 9 January 2001; accepted 7 May 2001)

요 약

플라즈마 공정에 의해 생성된 부산물의 비료로써의 활용성 및 침가제의 필요성과 냉각수 등 공정에 필요한 자료를 확보하고자 반응기 하단에 연결된 반응부산물 tank, 반응기 내부 및 반응기 후단에서 시료를 채취하여 분석하였다. 먼저 반응부산물 tank에서 액체상태로 채취한 시료의 경우, $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+$ 으로 관찰되었다. 반면에 반응기에 설치된 냉각수를 사용하지 않고 펄스를 인가하여 짧은 시간내에 실험한 후 반응기 내부(반응진극)에서 채취한 시료의 경우, 염화암모늄이 주생성물로 확인되었다. 한편 반응기 후단에서 고체 상태로 채취한 시료의 경우에는 흡습성이 강한 질산암모늄보다는 황산암모늄이 주생성물이므로 부산물을 포집하는데 bag filter도 유용하게 사용될 수 있을 것으로 예상되었다.

Abstract – The samples from 3 different spots were analyzed to get information about the necessities of additives, the needs of cooling water, and the utilities of byproducts as an agricultural fertilizer. First, the liquid sample gathered from the bottom of reactor was showed $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+$. Second, the solid sample collected from reactor inside was identified ammonium chloride came from HCl of the exhausted gas. Third, the solid sample stacked in the exhausted plumbing was indicated as a very high ratios of sulfate/nitrate, therefore, a bag filter can be used as a collecting device of byproducts.

Key words: Ammonium Sulfate, Ammonium Nitrate, Ammonium Chloride, Pulsed Corona Discharge, SO_2 , NO_x , Plasma Process

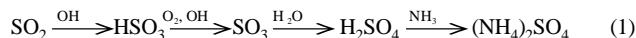
1. 서 론

근래에 들어 환경에 대한 관심이 높아짐에 따라 대기오염에서 문제가 되는 배가스의 탈황, 탈질공정에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재 한전의 대부분의 화력발전소에는 SO_x 를 흡수, 산화, 환원 및 흡착에 의해 제거하는 배연탈황(Flue Gas Desulfurization, FGD) 설비와 환원제를 사용하여 NO_x 을 선택적으로 제거하는 선택적 환원법(Selective Catalytic Reduction, SCR) 설비가 운영 중에 있으나, 이러한 기술은 탈황과 탈질이 개별적인 공정으로 이루어지고 있어 비효율적이다. 게다가 FGD 공정은 설치비용이 많이 소요되고 폐수가 발생하는 단점이 있고 SCR 공정은 반응기 내부의 온도를 충매반응이 발생할 수 있는 일정온도로 유지해야 할 뿐만 아니라 고가의 축매를 주기적으로 교체해야 하는 단점이 있다. 이에 비해 최근에 연구가 활발히 진행되고 있는 SO_2 와 NO_x 를 동시에 고효율로 제거하는 플라즈마 공정은 현재 널리 사용되는 SCR과 FGD가 결합된 공정에 비해서 초기 투자비, 운영비 및 장기 연속운전에 대한 신뢰성 문제에 대해서는 개선의 여지가 있지만, 하나의 설비로 SO_2 와 NO_x 를 동시에 제거할 수 있을 뿐만 아니라 반응의 부산물을 비료로 활용이 가능하다는 장점으로 인해 이 분야에 대한 연구가

활발히 진행되고 있다[1].

본 연구에 활용된 플라즈마 공정의 전체적인 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 본 실험설비는 용량이 $3,000 \text{Nm}^3/\text{h}$ 로서, 보령 3호기의 발전소 실제 배가스를 연돌 입구에서 일부 분기시켜 전기 겹진기에 다시 순환시키도록 하여 차입에 의해 순환이 되도록 하였다. 이 장치는 전원공급 설비(power supply), 펄스 발생기(pulse generator) 및 반응기(reactor)를 포함하는 반응기 부분과 냉각기, 열교환기(gas gas heater), 공기 압축기 등의 부속설비 및 각종 계측설비로 구성되어 있다[2].

플라즈마 공정에 의한 SO_2 와 NO_x 제거반응은 식 (1)과 (2)의 메커니즘에 의해 간단하게 설명될 수 있다. 산화되는 SO_2 와 NO_x 는 암모니아를 가하지 않고도 황산과 질산의 에어로졸 상태로 제거할 수 있으나, 침가제로 암모니아를 가할 경우, 중화반응을 거쳐 최종적으로 중화된 하얀색의 입자상 암모늄으로 변환된다. 이렇게 생성된 염(salt)은 암모니아를 가하지 않은 에어로졸 상태보다 훨씬 잘 포집할 수 있을 뿐만 아니라 생성된 황산암모늄과 질산암모늄은 단비 혹은 복비 형태의 비료로 활용될 수 있다는 장점이 있어 대부분의 플라즈마 공정에서는 암모니아를 침가제로 가하여 입자상의 상태로 포집하는 공정에 대해서 연구하고 있다[3].



[†]E-mail: kskim@kepri.re.kr

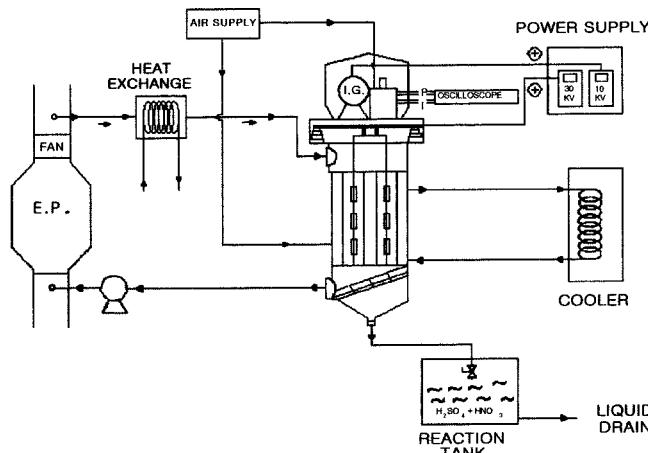
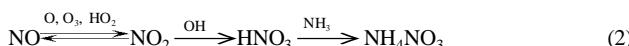


Fig. 1. Schematic diagram of plasma process at Boryung power plant.



위 반응의 특징중의 하나는 NO_x 제거율에 대한 온도의 영향은 SO_2 의 제거율과는 현저히 다르다는 점이다. 즉 온도가 높을수록 NO_x 제거율은 증가하는 반면에 SO_2 제거율은 감소하는데 그 이유는 NO_x 에 관해서는 플라즈마에 의해 생성된 라디칼이 제거효율에 대한 일차적인 원인이 되는 반면에, SO_2 제거반응은 열화학 반응이 지배적이어서 저온 일수록 반응이 유리하기 때문인 것으로 알려져 있다[4]. 또한 황산암모늄은 질산암모늄에 비해 흡습성이 낮아서 부산물의 포집이나 이송에 유리하고 생성된 부산물을 비료로 사용할 경우, 황산암모늄은 비료로서 빠른 효과를 나타낸다는 장점이 있는 반면에, 질산암모늄은 비료로써 지속성을 나타낸다고 알려져 있다[5].

본 실험은 한전의 보령화력에 설치된 P/P(pilot plant)에서 최적의 공정을 찾고자 배가스의 유량, 온도 및 첨가제의 사용 유무 등의 조건을 변화하면서 포집한 부산물에 대한 정성 및 정량 분석한 결과를 발표하고자 한다.

2. 실험

2-1. P/P 실험조건

보령 3호기의 발전소 실제 배가스를 연돌 입구에서 일부 분기시켜 유량을 800-3,000 Nm^3/hr 로 조절하였고, 필스의 base voltage는 30 kV, 피크 전압은 70 kV, 주파수는 0.68-1.33 kHz를 사용하였다. 일반적으로 배가스의 SO_2 의 농도는 250-400 ppm, NO_x 는 100-250 ppm, O_2 는 3-4%, H_2O 는 5-8% 및 미세분진은 약 5 mg/Nm^3 조성을 가진 배가스를 사용하였고, 반응온도는 약 120 °C의 배가스를 열교환기를 통해 65-100 °C로 조절하여 반응에 이용하였다[6, 7].

2-2. 시약, 기구 및 측정 기기

$\text{F}, \text{Cl}, \text{NO}_3$ 및 SO_4 이온분석에는 음이온 크로마토그래피(IC: DX-500, Dionex사)를 사용하였고, 칼럼은 음이온 분리 칼럼 IonPac AG4A-

SC4 mm(10-32), anion self-regeneration suppreion은 ASRS-I 4 mm을 장착하였다. 한편 NH_4 이온분석에는 UV-visible spectrophotometer(3E, Cary사)를 이용한 흡광 광도법을 사용하였다. 빛색은 655 nm의 빛을 강하게 흡수하는 salicylate method를 이용하여 Hach사의 빛색시약을 사용하였다. 입자크기는 particle size analyzer(Cilas사)를 사용하여 습식 레이저 투과법으로 측정하였고, 결정구조분석은 X-선 회절분석기(XRD; Ultima+2200, Rigaku Co.)를 사용하였다.

2-3. 시료 전처리 및 실험방법

먼저 시료 2 g를 정확히 측정하여 증류수에 녹인 다음, 불용성분은 여과하여 제거한 후 전체 부피가 250 ml가 되도록 조절한 다음 회석하여 사용하였다.

음이온 분석에 사용한 용액은 1.78 mM- Na_2CO_3 과 1.78 mM- NaHCO_3 의 혼합용액으로 Aldrich사의 고순도 시약으로 제조하였고, 표준용액은 2, 4, 10 ppm의 IC용 표준용액을 회석 후 혼합하여 사용하였다.

NH_4 이온분석은 500 ml-volumetric flask에 용액 25 ml를 담아 ammonia salicylate reagent powder pillow을 넣고 잘 섞어 3분간 방지한 후 다시 ammonia cyanurate reagent powder pillow를 넣고 용액이 녹색으로 변하기 시작하여 15분 후 흡광도를 측정하였다. 암모니아 1,000 ppm 표준용액을 회석하여 1, 2, 4 ppm 용액을 만들어 검량선을 작성하였고, dual beam correction을 위한 바탕용액은 18 MΩ 이상의 deionized water를 이용하였다.

결정구조는 막자 사발을 이용하여 약 74 μm 이하로 미분쇄한 시료를 plate에 압착하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 반응부산물 tank내의 부산물 분석

다음은 IG(impulse generator)의 ON/OFF, 유속의 변화 및 첨가제로 사용된 암모니아 주입 여부 등의 반응조건에 따라 생성된 부산물의 특성을 조사한 결과이다. 본 시료는 반응기 하부에 연결된 반응부산물 tank에서 액체상태로 채취하여 분석하였으며, 각 시료에 대한 반응조건을 Table 1에 나타내었다. 시료 A는 IG OFF에서 암모니아만 첨가할 경우의 열화학 반응의 영향을 조사하였고, 시료 B와 C는 IG ON 상태에서 암모니아의 영향을 관찰한 반면에, 시료 D와 E는 앞의 시료에 비해서 유량을 1.2배정도 증가하였을 때의 영향을 조사하였다. Table 2에 각 이온의 농도 및 황산암모늄과 질산암모늄의 혼합비율을 나타내었다.

Table 2를 살펴보면, IG OFF에서 암모니아만 주입했을 때 생성된 시료 A와 IG ON 상태에서 암모니아를 주입하지 않았을 때의 시료 B, D를 비교해 보면, A의 경우, SO_4 이온의 농도는 비슷하나 NO_3 이온의 농도는 낮아서 황산염과 질산염의 몰비는 상대적으로 매우 높다는 것을 알 수 있다. 한편 IG ON 상태에서 암모니아를 주입하지 않은 시료 B와 D에 비해서 암모니아를 주입한 시료 C와 E의 경우는 SO_4 이온은 약 10배 많이 생성되었고, NO_3 이온은 몇 배정도만 증가한 것으로 관찰되었다. 또한 반응온도가 동일하지 않아서 정확한 비교는 되지 않지만 그 밖의 조건이 동일하고, 유량이 약 1.2배 증가하면 SO_4 이온과

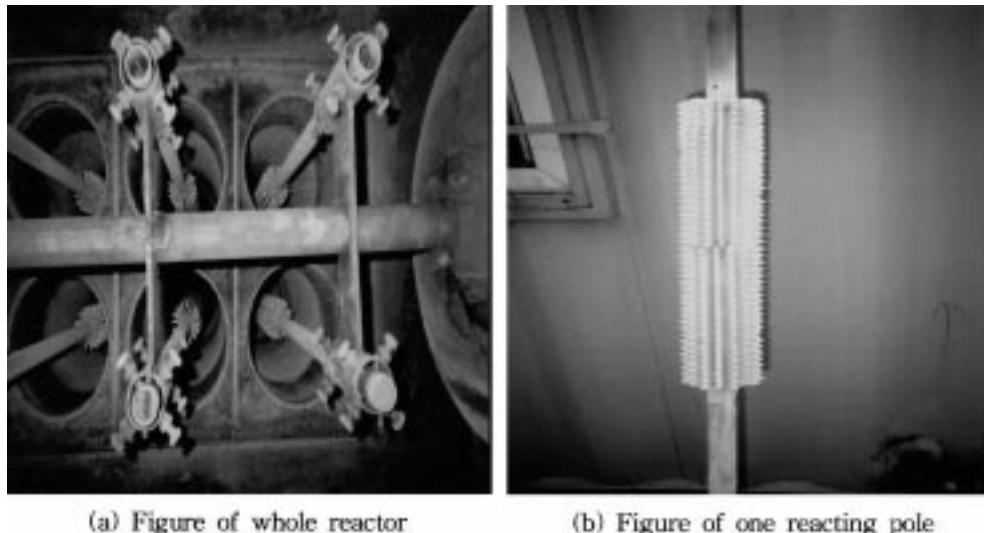
Table 1. Reaction conditions at different temperature and flow rate

Sample name	Temperature* inlet/outlet(°C)	Reaction conditions	IG state
A	95.0/85.0	1,340 Nm^3/hr addition of NH_3 (0.9eq)	IG OFF
B	66.5/65.0	1.0 kHz, 1,340 Nm^3/hr no addition of NH_3	IG ON
C	66.5/64.0	1.0 kHz, 1,340 Nm^3/hr addition of NH_3 (0.9eq)	IG ON
D	85.0/66.0	1.0 kHz, 1,594 Nm^3/hr no addition of NH_3	IG ON
E	85.0/65.0	1.0 kHz, 1,594 Nm^3/hr addition of NH_3 (0.9eq)	IG ON

*Temperature of inlet/outlet of the reactor.

Table 2. Concentrations, mole(%) of byproducts

Sample	NH_4^+ , mole(%)	SO_4^{2-} , mole(%)	NO_3^- , mole(%)	Sulfate/Nitrate
A	$0.19(1.05 \times 10^{-2})$	$0.36(3.75 \times 10^{-3})$	$0.011(0.18 \times 10^{-3})$	20.83
B	$0.77 \times 10^{-4}(4.53 \times 10^{-6})$	$0.21(2.19 \times 10^{-3})$	$0.032(0.52 \times 10^{-3})$	4.21
C	$0.89(0.049 \times 10^{-2})$	$2.42(0.025)$	$0.15(2.42 \times 10^{-3})$	10.25
D	$0.32(0.018 \times 10^{-2})$	$0.32(3.33 \times 10^{-3})$	$0.064(1.03 \times 10^{-3})$	3.23
E	$0.99(5.50 \times 10^{-2})$	$2.78(0.029)$	$0.17(2.74 \times 10^{-3})$	10.58

**Fig. 2. Inner shape of a cylinder-type reactor.**

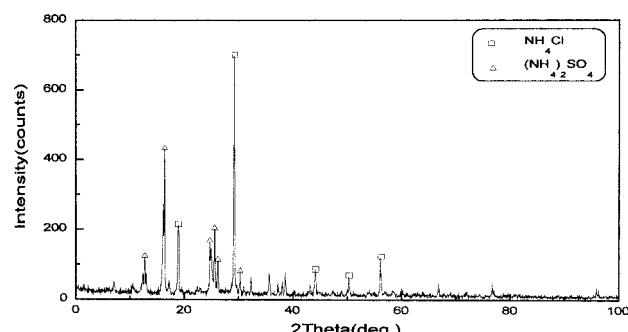
NO_3^- 이온의 농도가 약간 증가함을 알 수 있다. 전체적으로 보아 IG OFF 상태로 실험한 시료 A를 제외하고는 일반적인 플라즈마 부산물 농도의 순서인 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+$ 로 관찰되었다.

3-2. 반응전극에 생성된 고체상태의 부산물 분석

앞서 언급한 3-1의 시료는 반응기 하부에 연결된 반응부산물 tank에서 액체상태로 채취하여 분석한 결과인 반면에, 본 결과는 반응기에 설치된 냉각수를 사용하지 않고 반응기에 펄스를 인가하여 짧은 시간동안 실험한 후 채취한 고체 시료에 대한 분석결과이다. Fig. 2의 (a)는 전극을 교환하기 위해 반응기 뚜껑을 열었을 때의 사진으로써 방전전극과 접지전극의 방전이 이루어지는 부분에서만 염(salt)들이 축적되어 있는 것을 볼 수 있고, (b)에 이것을 좀 더 자세히 관찰하기 위해 하나의 방전전극에 대한 사진을 나타내었는데 침상전극의 첨두마다 팔알만한 염덩어리가 맷혀 있고, 그 주변에도 두껍게 쌓여있는 것을 볼 수 있다. 입자의 크기를 측정한 결과, mean particle size는 $112 \mu\text{m}^\circ$ 이고, $100 \mu\text{m}$ 에서 누적질량 분율은 약 60%로 관찰되었다.

Table 3의 부산물 분석결과를 보면, Cl 이온을 포함하는 화합물이 주생성물임을 알 수 있고, 황산암모늄과 질산암모늄의 몰비는 (89 : 1)로 질산암모늄은 매우 낮은 비율로 생성된 것을 알 수 있다.

이 결과는 앞서 언급한 반응부산물 tank의 부산물에서는 확인하지 못한 Cl 이온이 NO_3^- 이온보다 높은 농도로 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 고농도의 Cl 이온을 포함하는 물질을 확인하기 위해 XRD 분석을 실시한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 미지의 물질은 염화

**Fig. 3. Results of XRD showing NH_4Cl and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.**

암모늄으로 확인되었고, 이 물질의 생성원인은 배가스중에 함유된 HCl에서 기인한 것으로 판단된다. 하지만 일반적인 화력발전소의 배가스 중의 HCl 농도(기준 6 ppm)를 감안할 때 상당히 고농도이어서 비교를 위해 다음의 조건하에서 실험을 실시하였다. 주파수 1.0 kHz, 유량 $1,660 \text{ Nm}^3/\text{hr}$, 반응온도(inlet $86 \pm 2^\circ\text{C}$, outlet $65 \pm 2^\circ\text{C}$) 및 암모니아는 SO_2 기준으로 0.9 당량을 주입하고 IG/OFF(시료 F)와 같은 조건하에서 IG/ON 상태(시료 G)에서 반응한 후 반응부산물 tank에서 액체상태로 채취한 후 분석한 결과를 Table 4에 나타내었다. 고체 생성물과 액체 생성물간에 직접적인 비교를 할 수는 없지만 Cl 이온의 농도는 NO_3^- 이온보다 낮게 측정되었다.

3-3. 반응기 후단 배출부의 부산물 분석

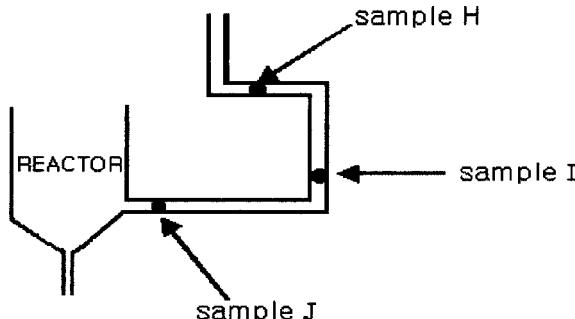
Fig. 4에 플라즈마 공정에 의해 생성된 부산물의 반응기 후단 배출부의 채취위치를 나타내었다. 앞서 설명한 반응조건별(실험 3-1과 3-2) 결과와는 달리, 반응기 후단 배출부의 부산물은 약 1년간을 반응한 후 P/

Table 3. Concentrations, mole(%) of byproducts

Ions	NH_4^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-
Concentration, mole(%)	17.74(0.99)	43.05(4.48)	0.32(0.05)	19.17(5.40)

Table 4. Mixing ratios of byproducts

Sample	NH_4^+ , mole(%)	SO_4^{2-} , mole(%)	NO_3^- , mole(%)	Cl^- , mole(%)
F	1.79(9.94×10^{-2})	3.18(0.033)	0.16(2.58×10^{-3})	0.060(1.69×10^{-3})
G	1.65(9.17×10^{-2})	2.98(0.031)	0.34(5.48×10^{-3})	0.067(1.89×10^{-3})

**Fig. 4. Sampling spots of sample H, I and J.****Table 5. Concentrations, mole(%) of byproducts**

Name	NH_4^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	F^-
H	0.33 (0.018)	5.32 (0.055)	0.053 (8.55×10^{-4})	0.16 (4.50×10^{-3})	0.06 (3.16×10^{-3})
I	3.21 (0.18)	88.74 (0.92)	0.11 (1.77×10^{-3})	0.31 (8.73×10^{-3})	0.086 (4.53×10^{-3})
J	3.80 (0.21)	27.22 (0.28)	0.11 (1.77×10^{-3})	0.93 (0.026)	0.17 (8.95×10^{-3})

Table 6. Mixing ratios of byproducts

Sample	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	NH_4NO_3	NH_4Cl	NH_4F
H	17.40	0.27	1.42	1.0
I	203.09	0.39	1.93	1.0
J	31.28	0.20	2.91	1.0

P의 재정비시 배출부의 내부에 퇴적되어 있는 부산물을 채취하여 분석한 결과이므로 앞서서 언급한 결과와는 별다른 상관관계는 없을 것으로 예상된다. 하지만 앞으로 설치할 bag filter나 전기 집진기에 대한 공정 최적화를 위해 부산물에 대한 염소이온을 포함한 일반적인 이온농도와 부산물 혼합비율 분석을 실시한 결과를 Table 5와 6에 나타내었다.

분석결과, 세 시료 모두 sulfate/nitrate가 거의 60-500배 정도로 상당히 높게 관찰되었고, $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{F}$ 는 1.5-3.0 정도로 측정된 것으로 보아, lab scale로 SO_2 와 NO_x 가스를 사용하여 실험한 부산물의 결과와는 달리 실제 화력발전소 배가스의 처리시에는 NH_4Cl 와 NH_4F 가 상당한 양이 존재하는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

먼저 반응부산물 tank에서 액체상태로 채취한 시료를 분석한 결과, 부산물의 농도는 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+$ 의 순서로 관찰되었다. 반면에 반응

기애 설치된 냉각수를 사용하지 않고 반응기에 필스를 인가하여 짧은 시간내에 실험한 후 반응기 내부를 관찰한 결과, 방전전극과 접지전극의 방전이 이루어지는 부분에서만 많은 양의 염들이 축적됨을 알 수 있었다. 물론 적은 양의 염이 반응전극에 부착되어 있어도 방전이 발생하는 데에는 큰 영향은 없을 것으로 예상되나 시간이 경과함에 따라 많은 양이 부착될 경우에는 영향을 미칠 것으로 예상되어 전체 공정에서 냉각수가 필요하다는 결론을 내릴 수 있었다. 또한 반응전극에서 채취한 고체 시료의 분석결과, 염화암모늄이 주생성물로 확인이 되었는데 이것은 배가스중 NO_x 혹은 SO_2 의 경우에는 플라즈마와 반응하여 질산 혹은 황산으로 변환한 후 암모니아와 반응하는데 비해 HCl 혹은 HF 의 경우에는 암모니아와 우선적으로 반응하므로 HCl 혹은 HF 이 NO_x 혹은 SO_2 에 비해 적은 양이 존재하더라도 반응전극에 많은 양이 부착된 것으로 판단된다. 한편, 반응기 후단에서 채취한 시료의 경우, 흡습성이 강한 질산암모늄보다는 황산암모늄이 거의 지배적이어서 부산물을 포집하는데 bag filter도 유용하게 사용될 수 있을 것으로 예상되어 반응기 후단 배출부에 bag filter를 설치하여 부산물의 포집에 관한 연구를 진행 중에 있다.

참고문헌

- Masahiro, I. and Rikako, O.: "Final Stage Development to Commercialize EBA Process," Non-thermal Plasma Technology for Gaseous Pollution Control, Proceedings of the Second International Symposium, August 11-15, 410(1997).
- Eum, H., Jang, K., Park, T., Kim, K. and Han, Y.: "Simultaneous Removal of SO_2/NO_x from the Flue Gas using Plasma Technology," G-7 Achievements Seminar, 73(2000).
- Norman, W. F. and Shinichi, H.: "The History of Electron Beam Processing for Environmental Pollution Control and Work Performed in the United States," Non-thermal Plasma Technology for Pollution Control, part B: 1(1993).
- Vogtlin, G. E., Penetrante, B. M.: "Pulsed Corona Discharge for Removal of NO_x from Flue Gas," Non-thermal Plasma Technology for Pollution Control, part B: 187(1993).
- Jang, K.: "Development of Electron Beam Facility for Simultaneous Removal of SO_2 and NO_x in Flue Gas," KEPRI Report(1999).
- Jang, K.: "Simultaneous Removal of SO_2/NO_x from the Flue Gas using Plasma Technology," KEPRI Report(1999).
- Nam, C., Jang, K., Eum, H. and Han, Y.: "Industrial Plasma Experiments for Simultaneous Removal of SO_2/NO_x from a Coal-fired, Power Plant," Proceeding of ICIPEC, June 8-10, 365(2000).