

석탄연소 배가스 처리용 플라즈마 탈황탈질 시스템의 운전 특성

장길홍, 백민수, 김태희*, 정중환
한국중공업 기술연구원 에너지환경연구팀

Operational Characteristics of Pilot Scale Plasma DeSOx-DeNOx System for Treatment of Coal-Fired Flue Gas

Gil-Hong Jang, Min-Su Paek, Tae-Hee Kim*, Jong-Han Jeong
Energy&Environment Research Team, R&D Center, HANJUNG

Abstract - Tests of pilot-scale plasma DeSOx-DeNOx system using pulsed streamer corona were carried out. The system consists of the reactor with wire-plate electrodes, the 30 kW_{max}. MPC type pulse generator, and 1MW_{th} pulverized coal combustor as a flue gas source. NH₃ and C₂H₄ were used to enhance the removal rate. The experimental result on the removal efficiency of SOx/NOx and on the effect of the additives was presented in this paper.

1. 서 론

화석 연료를 사용하는 발전소나 대형 산업 설비에서 배출되는 황산화물(SO_x)과 질소산화물(NO_x)은 인간의 에너지 사용 증대로 인하여 배출량이 급격히 증대되고 있으며 또한 산성비, 스모그, 지구온난화 등을 일으키는 원인 물질로서 전 세계적으로 그 규제가 강화되고 있다. 이러한 오염 물질들에 대한 저감 기술로서 저온 플라즈마 탈황탈질 기술이 차세대의 신기술로 부각되고 있으며 이 기술은 크게 전자빔법과 코로나법으로 분류된다.⁽¹⁾

전자빔법은 안전성 확보 및 이에 대한 부수적인 시설비 과다 등의 문제점이 대두되고 있다. 코로나를 이용하는 오염제어 기술은 여러 가지가 있으나 대규모 산업용으로 적합한 기술은 펄스 스트리머 코로나법이며 세계 각국에서 활발히 연구중이다.^{(2),(3)}

대기오염 제어기술에 적용되는 저온 플라즈마 기술의 핵심은 고효율, 고신뢰도, 장기간의 수명을 갖는 전원공급장치의 개발이 필수적으로 요구되며 현재까지 산업용으로 만족할 만한 수준의 상용화 제품은 없다.⁽⁴⁾ 그래서 관련된 대부분의 연구들을 보면 제작과 취급이 용이한 (Rotary) spark gap을 스위치로 사용하고 있지만 수명이 산업용으로 사용하기에는 너무 짧다. 이외에도 반도체 스위치나 싸이리트론 등이 있으나 경제성 문제, 수명 및 사용 정격 등으로 인하여 대규모 산업용 펄스전원 공급장치로 상용화 하기에는 문제점을 지니고 있다.

그러나 펄스 레이저나 전자 가속기 등 첨단 기술의 부산물로서 solid-state 특성을 갖는 자기 스위치는 상기의 문제를 극복할 수 있는 새로운 기술로써, 이를 적용한 자기펄스압축(Magnetic Pulse Compression: MPC) 기법을 사용한 펄스전원장치가 개발되고 있다.⁽⁵⁾

본 연구는 펄스 스트리머 코로나법을 이용하여, 최대 1,800Nm³/h 규모의 Pilot scale wire-plate 반응기와 가포화(saturable) 특성이 극히 우수한 Metglas 비정질 자성재료 MPC형 펄스전원 공급장치로 구성된 시스템의 탈황탈질 특성에 대한 실험 결과를 제시한다.

2. 실험장치의 구성 및 계속

2.1 펄스전원 공급장치 및 계속 장비

본 실험에 사용한 펄스전원장치의 회로도와 정격 사양

을 각각 Fig. 1, Table 1에 나타내었으며 크게 DC 충전부, 초기 스위치단, MPC 스위치단, 펄스 트랜스포머 단으로 구성되어 있다.

DC 충전부는 초기 방전후부터 다음 충전때까지 안정된 펄스 동작을 보장하고 시스템의 컴팩트화 및 단순화를 위하여 Maxwell사의 직렬 공진형 인버터를 사용하였다. 이 기기는 3상 440V 전원을 초기 커패시터 C₀와 스위치단으로 최대 50kV_{DC}까지 직류 고전압으로 변환시킨다.

LC 공진에 의한 초기 공진부의 스위치로는 EEV사의 CX1525A 싸이리트론을 사용하여 DC를 3μsec.의 일차 펄스로 스위칭한다. 이때 C₀에 충전된 에너지는 C₁으로 전달된다. 싸이리트론의 트리거 입력은 Stanford Research Systems의 DG535를 사용하여 3μsec.의 TTL 레벨 펄스를 펄스반복을 300pps까지 가변시키면서 인가하였다.

펄스 트랜스포머는 MPC의 단수를 줄임과 동시에 MPC에 가해질 부담을 경감할 목적으로 사용하였으며 승압비는 1 : 4이다. 이 트랜스포머를 거쳐서 부하단에 최고 100kV까지의 전압이 인가된다.

마지막으로 LC 공진을 일으키기 위하여 펄스 커패시터와 결합된 MPC 스위치단은 Fig. 1에서처럼 2단으로 구성하였으며 Allied Signal의 Metglas 2605CO 철계 비정질 자성재료를 이용하였다.

코로나 발생시 펄스 전압과 전류 파형 계측을 위하여 Stangenès의 용량성 전압분배기(1:10,000)와 50Ω C/T (1/100=V/A)를 사용하였다. 그리고 대역폭 500MHz의 디지털 오실로스코프(Tek TDS744A)를 이용하여 파형을 관측하고 저장하였으며 이 저장된 파형으로 PC상에서 임피던스와 전력, 펄스당 에너지 계산에 이용하였다.

플라즈마 반응기에서 배출되는 가스성분 측정은 샘플

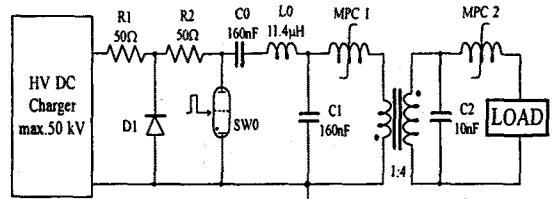


Fig. 1 Schematic of MPC pulse generator

Table 1. Specifications of the pulse generator

Max. power	30 kW
Peak voltage	100 kV
Peak current	5 kA
Pulse energy	100 J
Pulse duration	500 nsec.(FWHM)
Rise time	200 nsec.

가스의 수분용축 및 가스물질간의 상호 반응을 최대한 억제하기 위해 샘플라인을 130℃로 유지하여 회석 샘플러에 유입시켰으며 시료 가스와 공기를 1:30으로 희석하여 각 계측장비에 시료가스를 공급하도록 하였다.

SO₂는 자외선 형광법으로, NO와 NO₂(NO_x=NO+NO₂)는 화학발광법을 이용하여 측정하였으며, 모두 Thermo Environmental 社 제품을 사용하였다. 또한 배기가스를 봉산액에 흡수시키면 NH₃가 흡수되고 HPLC를 이용하여 NH₃ slip량을 측정하였다.

2.2 석탄연소로 및 저온 플라즈마 반응기

펄스 스트리머 코로나를 이용하는 저온 플라즈마 탈황 탈질 시스템의 전체 레이아웃을 Fig. 2에 나타내었다.

석탄연소가스를 발생시키기 위하여 석탄연소로를 운전하였으며 싸이클론과 백 필터를 통해서 분진이 제거된 상태의 배기가스를 사용하였다. 그러나 경우에 따라서는 반응기 전단에 모사가스를 주입하여 농도를 조절하였다.

실험장치는 ① 석탄연소 설비, ② 백 필터, ③ 열교환기, ④ 플라즈마 반응기, ⑤ 전기집진기, ⑥ 호퍼, ⑦ 가스분석장치용 샘플링 포터, ⑧ ID 팬, ⑨ stack, ⑩ 절연용 부싱 등으로 구성되어 있다. 플라즈마 반응기 구조는 기존 전기집진장치와 같은 wire-plate 구조이며, positive 펄스전압을 인가함으로써 코로나 onset 전압은 낮아지고 코로나 생성공간은 negative 인가조건에 비하여 더 크게 된다.^{(2), (3)}

플라즈마 반응기 구성은 Table 2에 요약하였다.

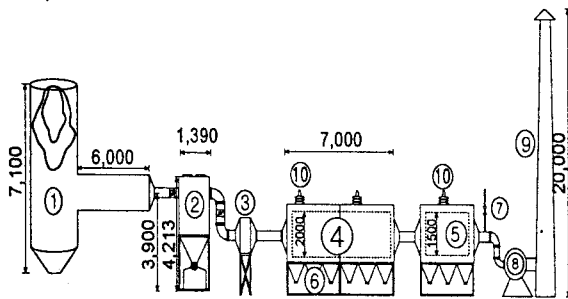


Fig. 2 Layout of HANJUNG plasma DeSO_x-DeNO_x system included the coal combustor and related facilities.

Table 2. Characteristics of the wire-plate nonthermal plasma reactor

Gas flow rate	max. 1,800 Nm ³ /h
Plate distance	16 cm
Distance between wires	13 cm
Wire diameter	3 mm
Total wire length	108 m
Load Capacitance	3 nF

3. 결과 및 고찰

3.1 탈황 실험

배기가스 유량은 1,200Nm³/hr, 반응기 전후 온도는 각각 118℃, 77℃, 가스조성은 O₂가 18%, CO가 38ppm이며 SO₂ 농도는 300ppm으로 맞추었고 반응기 전단 배기가스에 NH₃를 SO₂ 농도와 일정비로 변화시켜 첨가하였을 때 탈황율과 NH₃ slip량을 Fig. 3에 나타내었다. 화학당량비가 1:1인 경우 NH₃와 SO₂ 투입량은 11 l/min.이다. 전원 조건은 충전부 전원 23kV, 펄스반복율 90pps이며 출력 전압 및 전류 첨두치는 43.6kV, 0.35k A에서 큰 변동이 없었다. NH₃를 주입하지 않은 경우의 탈황율은 미미하지만 NH₃의 투

입량을 증가시켜서 98%의 탈황율을 얻었다.

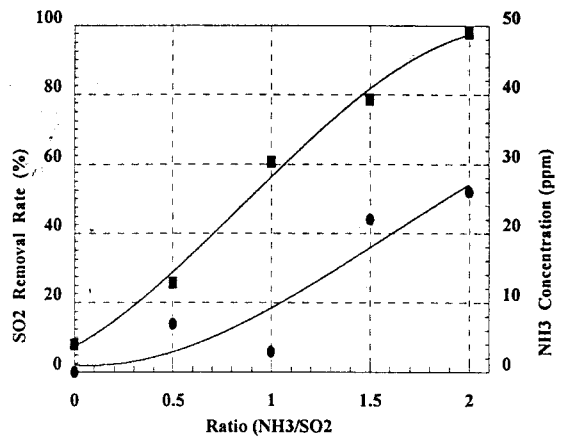


Fig. 3 DeSO₂ rate (■) and NH₃ slip (●) as a function of NH₃/SO₂ ratio

3.2 탈질 실험

Fig. 4는 반응기에 공급되는 에너지 증가에 따른 NO, NO₂, NO_x 제거율을 나타낸 것이다. 이때 유입된 배기가스 유량은 1,200Nm³/hr, 유입가스온도 120℃, 가스조성은 O₂: 13%, CO: 20ppm, CO₂: 7% 조건에서 투입에너지를 증가시키면서 NO, NO₂, NO_x 농도 변화를 측정하였다. NO_x의 초기농도는 (a) 245ppm, (b) 312ppm 이고 전압 첨두값은 85kV였다.

실험결과 C₂H₄ 첨가 유무에 따라서 NO_x 제거율은 각각 11%와 52%로 큰 차이를 보였다. NO_x 제거율이

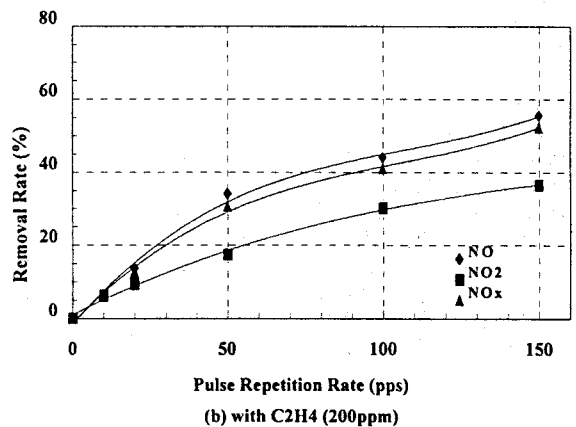
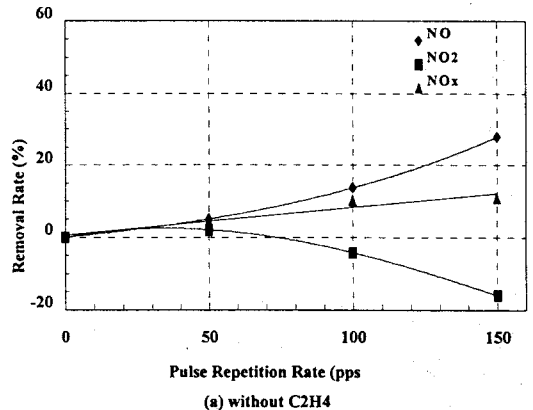


Fig. 4 DeNO_x rate as a function of energy with/without C₂H₄

크게 향상된 것은 C₂H₄ 첨가시, 산소원자와 반응하여 HCO 및 CH₃ 라디칼을 생성하고 이러한 것들이 HO₂ 및 CH₃O₂의 페록사이드기(peroxide radical)로 전환되어 NO를 NO₂로 또는 HNO₃로 전환시킨 것으로 추정된다. 그리고 C₂H₄ 첨가량에 따라 최대 80%의 NO_x 제거 효율을 얻을 수 있었다.

Fig. 4 (a)에서 고전압 펄스의 반복율이 증가함에 따라 NO 제거율은 증가하였으나, NO₂의 경우 오히려 농도 증가를 보이고 있다. 이것은 NO가 플라즈마 반응에 의하여 NO₂로 산화하였기 때문이다.

Fig. 5에는 펄스반복율과 전압의 첨두값을 변수로 한 탈질율을 도시하였다. 배기가스 유량 1,100Nm³/hr, 가스 유입온도 120℃에서, 초기 농도 NO: 218ppm, NO₂: 70ppm, NO_x: 288ppm이었다. C₂H₄는 10.8 l/min, 투입하였다. 펄스반복율이 상대적으로 낮은 경우 전압 첨두값이 높아짐에 따라서 탈질율이 증가하며 동일 전압 첨두값에서도 펄스반복율을 증가시켜서 탈질율을 향상시킬 수 있었다. 그러나 펄스반복율과 전압 첨두값에 대하여 선형적으로 비례하지 않는다. 따라서 펄스전원 공급장치의 비용이 크다는 점을 감안한다면 경제성 측면에서 펄스반복율이나 전압 첨두값이 결정되어야 한다.

Fig. 6은 상기 조건에서 전압과 전류 파형으로서, 첨두 전압값과 전류값은 각각 90.32kV, 1.55kA였다. 또한 부하로 전달된 펄스에너지는 계측한 전압과 전류 파형을 식 (1)에 대입하여 Microsoft Excel을 이용하여 계산하였다. 그 결과 펄스당 51J의 에너지가 반응기로 투입되었다. 이 값은 펄스전원 공급장치의 설계값인 100J의 1/2에 해당하는 값이고 반응기로의 전달 임피던스는 전압과 전류 첨두값의 비임을 고려하면⁽³⁾ 약 58.27Ω에 해당한다.

$$E_{load} (J) = \int_0^T V(t) \cdot I(t) dt \quad (1)$$

여기서 E_{load}는 플라즈마 반응기로 투입된 에너지이고 V(t)와 I(t)는 각각 오실로스코프 상의 전압, 전류 파형이다.

4. 결 론

최대 1,800Nm³/h 처리용량의 wire-plate형 반응기와 30kW급 MPC 펄스전원 공급장치로 구성된 저온 플라즈마 시스템에 대한 실험 결과 효율적으로 탈황 탈질을 수행할 수 있었다. 즉, 고온의 연소 배기가스에 NH₃와 C₂H₄를 첨가함으로써 탈황율과 탈질율은 각각 98%, 78%까지 달성할 수 있었다. 또한 펄스반복율을 높이거나 wire-plate간의 전압 첨두값을 높임으로써 탈질율을 향상시킬 수 있다. 그러나 탈질율이 선형적으로 증가하지 않으므로 경제성 측면에서 전기에너지의 투입 정도와 탈질율을 결정할 필요가 있다.

본 연구 과정에서 펄스 파형의 안정화를 위하여 MPC 소자에 공급되는 역바이어스 전류를 제어함으로써 안정화를 이루었다. 그러나 역바이어스 전류에 따라서 파형의 변화가 관측되었기 때문에 정확한 제어가 필요하다.

NH₃를 첨가함으로써 탈황율을 98%까지 향상시켰으며 이때 미반응 NH₃를 측정한 결과 최대 26ppm까지 검출되었다. 향후 탈황율의 현저한 저하없이 NH₃ 주입량 및 slip량을 최소화하기 위한 주입 방법, 위치 등에 관한 연구가 진행될 것이다.

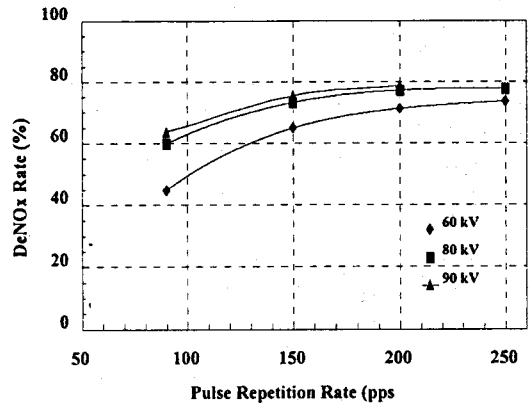


Fig. 5 DeNO_x rates as a function of injected energy and peak value of voltage pulse

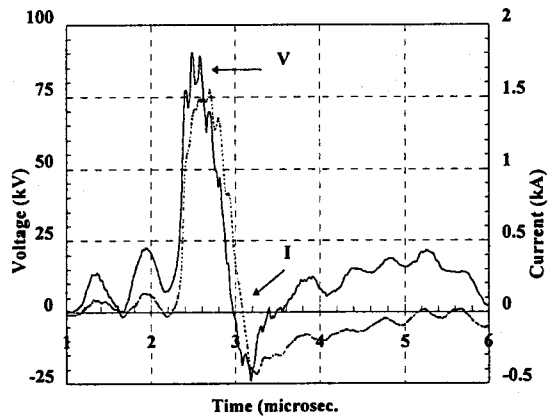


Fig. 6 Typical voltage and current waveform applied to the plasma reactor

(참 고 문 헌)

- [1] B.M. Penetrante and S.E. Schultheis, Non-thermal Plasma Techniques for Pollution Control, NATO ASI Series, Vol.G34, Part A, B, Springer-Verlag, BerlinHeidelberg, 1993
- [2] G. Dinelli, L. Civitano, and M. Rea, "Industrial experiments on pulse corona simultaneous removal of NO_x and SO₂ from flue gas," IEEE Trans. Ind. Appl., Vol. 26, no. 3, pp. 535-541, May/June 1990
- [3] T. Fujii, R. Gobbo, and M. Rea, "Pulse corona characteristics," IEEE Trans. Ind. Appl., Vol. 29, no. 1, pp. 98-102, Jan/Feb. 1993
- [4] S. Ashby, D. Bhasavanich, C. Deeney, L. Schlit, and L. Civitano, "Modulator options for pulsed corona discharge pollution control," 9th IEEE Pulsed Power Conf., Albuquerque, NM, pp. 445-447, 1993
- [5] H. Hatanaka, K. Midorikawa, M. Obara, and H. Tashiro, "All solid state magnetic pulse compressor switched with insulated gate bipolar transistors for a 5-kW TEA CO₂ laser," 9th IEEE Pulsed Power Conf., Albuquerque, NM, pp. 312-315, 1993