

저온 플라즈마 공정을 이용한 상용설비의 배연가스 처리 기술개발

유정석* · 백민수* · 김태희* · 김정일* · 김유석* · 최석호*

Technical Development of Flue Gas Control at Commercial Plant Using the Non-thermal Plasma Process

Yoo. J.S., Paek. M.S., Kim. T.H., Kim. J.I., Kim. Y.S., Choi. S.H.

Key Words : non-thermal plasma(저온 플라즈마), pulse plasma corona discharge(펄스 코로나 플라즈마 방전), e-beam(전자빔), $DeSO_2$ (탈황), $DeNO_x$ (탈질)

Abstract

For the application of simultaneous $DeSO_2$ & $DeNO_x$ equipment using non-thermal plasma process to the industrial and power plants, the many types of plasma device and process were studied. The e-beam and pulsed plasma corona discharge process are outstanding for the study to apply commercial large-scale plant from among these. In this paper, non-thermal plasma of technical trends and the characteristics of system developed by Doosan heavy industries & construction Co., Ltd. are explained. We have researched pulsed plasma corona discharge process since 1994. At the basis of reasonable results for the pilot plant, we constructed the demonstration plant at a domestic coal-fired power plant in 1999, as the previous step for commercial use. In near future, enough information about designs and costs of commercial-size system will be obtained.

1. 서 론

플라즈마(Plasma)란 기체가 이온화 되어 국부적으로 극성을 갖지만 양이온과 전자 또는 이온의 수가 거시적으로 동일하게 존재하여 전체적으로 중성의 성질을 갖는 상태를 지칭한다. 1929년 I. Langmuir 에 의해 플라즈마라는 용어가 도입된 이후 다양한 분야에서 플라즈마의 성질을 이용한 기술이 적용되었다.

플라즈마가 환경분야에 적용된 것은 전기집진기와 정수장에서 살균용 오존생성을 위한 오존 발생기(Ozonizer)가 주된 것이었다. 플라즈마를 이용한 가스상 오염물질 처리에 대한 연구는 일부 선진국에서 1970년대부터 시작되어 현재에는 상용화 연구를 수행 중에 있으며, 국내에서도 1990년

대 중반부터 연소 배출가스 중에 배출되는 유해가스 처리를 위한 연구를 수행 중에 있다. 플라즈마를 이용한 유해가스 처리기술은 전자빔 공정(E-beam; Electron Beam Process)을 포함하여 펄스 코로나 플라즈마 공정(PPCP; Pulsed Plasma Corona discharge Process), 연면방전 플라즈마 공정(SPCP; Surface-discharge induced Plasma Chemical Process), 무성방전 플라즈마 공정(DBD; Dielectric Barrier Discharge), 강유전체 세라믹 충전층 반응기(FPBR; Ferroelectric Pellet Bed Reactor) 등으로 구분된다. 이들 공정 중 전자빔 공정과 펄스코로나 플라즈마 공정은 다른 공정과 비교하여 대형 연소설비에 황산화물과 질소산화물을 동시에 처리하기 위한 상용화 연구가 상당히 진행되었다. 전자빔 공정의 경우, 일본의 Ebara 에서 대형화 실험을 수행하였으며 국내에서는 삼성중공업에서 대기오염 방지설비 및 염색폐수 처리설비에 적용된 연구결과가 보고된바 있다. 펄스 코로나 플라즈마 공정의 경우, 일본의 도시바, 이탈리아의 ENEL 에서 상용화를

* 두산 중공업 기술연구원 환경기술연구팀

위한 연구를 수행하였으며, 국내의 경우 당사를 포함하여, 포항산업 과학연구원과 전력연구원에서 Pilot Plant 규모의 실험결과가 보고되었다.

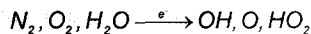
당사는 1994년 플라즈마 기술에 대한 타당성 조사를 시작으로 현재, 화력 발전소에서 배출되는 황산화물 및 질소산화물을 동시에 제거하기 위한 상용화 설비개발을 수행하고 있다.

2. 원리 및 동향

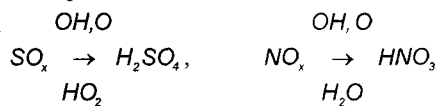
2.1 탈황탈질 기본 원리

유해가스 처리에 사용되는 플라즈마 공정은 플라즈마 반응 공간에 기체 분자를 해리, 여기, 이온화 시켜 활성도가 큰 라디칼이 생성될 수 있도록 강력한 전자를 발생시킴으로써 진행된다. 플라즈마 반응을 일으키는 주된 라디칼은 O, OH, HO₂이며, 이들 물질의 강한 산화력을 바탕으로 SO₂와 NO_x를 H₂SO₄와 HNO₃로 산화 시킨다. 산화된 H₂SO₄와 HNO₃은 플라즈마 반응기에 주입된 NH₃ 첨가제에 의해 (NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃의 입자상 물질로 최종 처리된다. 물론, 플라즈마 공정에서 일어나는 화학반응은 다양하지만 주요 반응을 정리하면 아래와 같은 단계를 걸쳐 일어난다. 일련의 반응은 플라즈마 반응기에서 순식간에 일어난다.

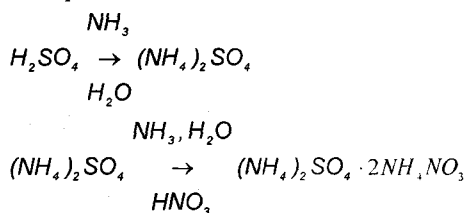
1st Step



2nd Step



3rd Step



펄스 코로나 플라즈마 공정의 경우 1-20eV의 낮은 전자에너지를 사용하는 반면, 전자빔 공정은 ~1MeV의 높은 에너지를 사용한다. 그러나 실제 O₂(5.1eV)와 H₂O(5.2eV)의 해리에 필요한 에너지는 N₂(9.8eV)와 비교하여 상당히 적으며, O₂(12.1eV)와 H₂O(12.6eV)의 이온화 에너지 역시 N₂(15.5eV)보다 적은 것으로 알려져 있다. 결과적으로 전자빔 공

정과 비교하여 펄스 코로나 플라즈마 공정이 반응에 필요한 에너지를 보다 효과적으로 사용한다고 볼 수 있다.

플라즈마 공정을 통하여 생성된 최종부산물은 중성의 암모늄염(Ammonium Salt)으로 구성된다. 이들 부산물은 전기집진기 혹은 여과 집진기를 통하여 포집되며, 비료로 재활용이 가능하기 때문에 습식 탈황공정에서처럼 2차 오염물질 발생이 없는 것이 장점이다.

2.2 플라즈마 기술 동향

2.2.1 국외기술 동향

전자빔을 이용한 배연가스처리 기술은 일본, 미국, 독일과 러시아에서 1970년부터 연구가 시작되었다. 현재는 일본의 EBARA에서는 Chubu Elect. Co., (Nagoya, Japan)에 620,000Nm³/hr 규모의 설비가 현재 보고되고 있는 최대 규모이다. 또한 일본의 원자력 연구소에서는 전자빔을 이용한 다이옥신 제거기술에 대한 연구도 수행하고 있다. 다음 표 1.은 전자빔을 이용한 배연가스 처리기술에 대한 대표적인 개발 동향을 정리한 것이다.

Table 1 전자빔 국외 기술동향

구분	개발 단계	설치 시기	규모 (Nm ³ /hr)	비고
Cottrell (USA)	Pilot	1984	5,580	TVA Shawnee, USA
	실적용	2000	100MW 석탄 화력발전소	건설계획
폴란드	Pilot	1989	20,000	Kaweczyn Electric Power Station, Poland
Ebara (Japan)	Pilot	1984	15,000	Indiana Coal Power Plant, USA
		1992	50,000	Exhausted Gas from a vehicle tunnel, Tokyo Plant, Japan
	실적용	1997	300,000	Changbu, China
		1999	620,000	Chubu Elect. Co., Nagoya, Japan
		1999	270,000	Pormorzany, Poland

펄스 코로나 플라즈마 공정은 전자빔 공정과 비교하여 10여년 늦게 개발이 시작되었으나, X-ray 발생으로 인한 차폐시설이 필요 없으며, 설비 운영 측면에서 경제적인 장점이 알려지면서 이태리, 일본을 중심으로 연구가 시작되었다. 현재는 이태리, 중국 등에서 Pilot 규모의 실험이 진행되고 있으며, 일본, 미국, 네덜란드, 러시아에서 실험실 규모에 대한 연구가 수행 중에 있다. 이태리 ENEL(Italian National Electricity board)에서 1980년

후반부터 Pilot 규모연구를 수행하여 현재 실적용을 목표로 하고 있다. 중국에서는 1990년대 중반부터 개발을 수행하여 상용화를 위한 Scale-Up 기술을 연구 중에 있다. 다음 표 2.에 대표적으로 개발되고 있는 연구설비 사양을 정리하였다.

Table 2 펄스 코로나 플라즈마 공정에 대한 국외 기술 동향

구분	개발 단계	P/G Type	규모 (Nm ³ /hr)	비고
중국	Pilot (1998)	Spark-Gap	1,000 ~5,000	Dalian University
이태리	Pilot (1993)	Spark-Gap	100 ~1,000	ENEL
	개발중	Spark-Gap	10,000	ENEL
미국	개발중 실용화	고전압 AC/DC 전원장치	VOC Diesel 및 Jet Engine	Litex, Inc. / Lawrence Livermore
일본	개발중	Sark-Gap, MPC + Semiconductor	~1,000	Dioxin, VOC (Takuma, Toshiba)

2.2.2 국내기술 동향

국내에서 수행된 전자빔을 이용한 배연가스 처리 기술은 삼성 중공업에서 1993년부터 개발을 시작하여 500Nm³/hr의 실험실 규모 실험과 플랜드와 연계한 20,000Nm³/hr 실험 결과가 보고된바 있다. 또한 전자빔 공정을 염색폐수 처리 공정에 적용하여, 처리 효율증대 및 투입되는 화학약품의 절감을 위한 연구가 수행되었다.

Table 3 코로나 공정에 대한 기술비교

항목	포항산업과학연구원	전력 연구원
처리가스용량	5,000 Nm ³ /hr	3,000 Nm ³ /hr
처리 대상	철광석 소결공장	화력발전소
반응기 크기	Wire-Plate	Wire-Cylinder
펄스발생기 특성 / 용량	MPC/ Thyatron	Impulse / Rotary Spark Gap
	40kW (max. 200Hz)	Base DC : 10kW / 20kW (max. 3kHz)
처리 성능	탈황율 : 95%	탈황율 : 95%
	탈질율 : 60%	탈질율 : 75%
투입에너지	3 Wh/Nm ³	3 ~ 4 Wh/Nm ³
첨가제 주입	NH ₃ / C ₂ H ₆	NH ₃ / C ₂ H ₄

펄스 코로나공정은 현재 국내연구소 및 대학연구소에서 실험실 규모의 다양한 연구가 진행되고 있다. 그 중 Pilot Scale의 연구를 수행한 전력연구원과 포항 산업과학연구원의 연구결과를 비교하면

표 3 과 같다. 전력연구원과 포항산업 과학연구원 에서 개발한 설비의 반응기 구조 및 펄스 전원인가 방식이 서로 상이하게 구성되었지만, 결과적으로 반응기에 투입되는 에너지 및 탈황탈질 성능은 유사하게 나타났다. 또한 당사에서 수행한 0.5MW Pilot Plant(처리가스 용량 : 1800Nm³/hr)의 실험결과 와도 유사한 경향을 보였다.

3. 실험 설비 구성

3.1 실증실험설비 특징

상용화 연구를 위해 당사에서는 1999년에 발전소 발전량대비 10MW 급 규모의 실증설비를 (처리 가스용량: 35,000Nm³/hr) 석탄화력 발전소에 설치하였다. 설비는 플라즈마 반응을 위한 반응기와 반응후 생성된 부산물 포집을 위한 전기 집진기를 일체형으로 하는 주 설비, 첨가제 주입설비, 고전압 펄스를 발생시키는 펄스 발생장치로 구성되어 있다. 그림 1은 현재 설치되어 운전중인 실증 설비의 사진이다. 배기가스는 오른쪽에서 유입되어 플라즈마 반응기, 전기집진기를 걸쳐 왼쪽 방향으로 배출되며, 상부에는 고전압 펄스 전원장치와 전기집진기용 DC 고전압 장치가 설치 되어있다. 또한, 하부에는 포집된 부산물을 자동 배출시킬 수 있도록 컨베이어 장치가 설치되어있다.

석탄 발전소의 배기가스 조성은 연소되는 탄의 종류 및 운전조건에 따라 다소 차이가 있으나, 대체적으로 이산화황의 농도는 300 ~ 600ppm, 질소산화물 농도는 150 ~ 400ppm 범위이며, 반응기로 유입되는 배기가스 온도는 120 ± 10℃이다. 산소 농도는 2%, 수분량은 5%내외를 유지하고 있다.

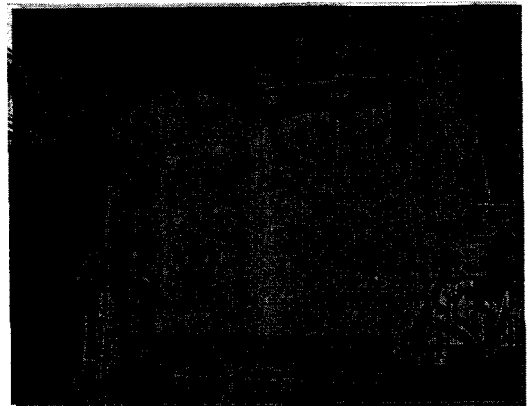


Fig. 1 Appearance of 10MW Demonstration plant

3.2 플라즈마 반응기 구성

펄스 코로나 방전 공정에 사용되는 반응기 구조는 Wire-Plate 형과 Wire-Cylinder가 가장 일반적이다. Wire-Plate 형은 전기집진기의 방전극과 집진판 구조로 방전극에 양전하를 집진판에 음전하를 하전하도록 구성되어있다. Wire-Cylinder 형은 원통형(음전하 하전)의 관 중앙에 Wire(양전하 하전)를 설치하여 처리가스가 관내부로 흐르도록 고안되었다. 이 경우, Wire-Plate 보다 단위 면적 당 코로나 발생영역이 넓은 장점이 있으나 Wire-Plate 와 비교하여 반응기가 복잡하여 설치가 어렵다는 단점이 있다. 그러나 이들 반응기형태 모두 대형화할 경우, 전극간격을 일정하게 유지하기 힘들고 전극에 부착된 연소 재(Ash) 및 부산물을 탈진 시킬 경우, 순간적인 전극간격 불균형으로 스파크를 발생시킬 수 있다. 이 같은 문제점을 개선하기 위해서 당사에서는 반응기 구조를 그림 2와 같은 형태를 고안하였다. 본 반응기는 원형관에 날개 형태의 핀을 부착하여 양극의 방전극으로 사용하고, 방전극과 동일 간격을 확보할 수 있도록 원형 혹은 타원 형태의 음극관을 일정 거리에 설치 하였다. 본 구조는 이미 특허등록을 완료하였으며, 본 반응기의 장점은 물리적으로 안정된 구조이므로 핀튜브 방전극 및 방전봉 길이를 충분히 길게 하여도 휨 등 변형이 일어나지 않으므로 대형화가 용이하고 핀튜브 방전극의 핀에 모서리를 만들어 줌으로써 스트리머 코로나가 균일하게 발생하며, 발생 부위도 기존의 좌우 2 부위에서 4 부위로 증가하여 반응효과를 증대 시켰다.

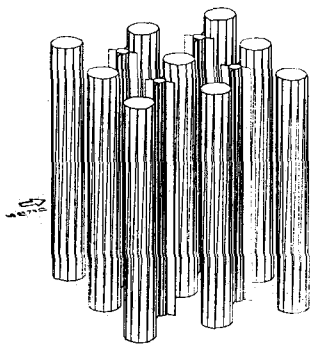


Fig. 2 Fin-Tube Type

3.3 전원 공급장치 구성

펄스 전원 공급장치의 기본사항은 펄스 전원공급장치 단독으로 결정되는 것이 아니라 전체 시스템의 전력 소비율, 반응기의 에너지투입 조건, 처

리가스 조성 및 시스템의 경제성 등을 고려하여 결정된다. 상용화를 고려하는 펄스 전원공급장치의 보수 없이 유지되는 수명은 최소 1년 이상으로 선정되어야 하며, 펄스 발생기의 용량 역시 기술적 허용 한계범위 내에서 대형화 시를 고려하여 설치되는 펄스 전원공급 장치의 설치 대수를 줄이는 것이 유지, 보수, 운전에 유리한 것으로 판단된다.

당사에서 개발한 펄스 전원 공급장치는 위의 사항을 고려하여 160kW 용량 2기를 선정하여 설치하였다. 고전압 펄스 전원공급장치는 고전압 직류 전원 공급장치, 에너지 저장소자, 보조 스위칭 소자인 4 단 직열의 Thyristor Unit, 비정질 자성체를 이용한 2 단 압축 자기스위치, 역자화 시스템, 연속운전을 위한 각 부분별 냉각설비, 제어설비 및 측정부로 구성되었다.

고전압 대전력 펄스를 생성할 수 있는 펄스전원 공급장치의 설계에 있어서 가장 중요한 것을 펄스의 발생 방법과 스위칭 소자의 선택이다. 기존에 개발되어 사용되고 있는 스파크갭(Spark Gap), 싸이라트론(Thyratron), 반도체 소자(Semiconductor Device), 자기펄스 압축(MPC; Magnetic Pulse Compressor)를 검토하여 고 신뢰성과 긴 수명을 가진 것으로 알려져 있는 비정질 자성체료를 이용한 자기 펄스 압축기법을 적용하였다. 그림 3.은 실증 실험 설비에 사용된 펄스 전원 공급장치의 주설비 외형 사진이다.



Fig. 3 The pulse generator of the demonstration plant (featuring maximum input power of 160 kW)

펄스 전원공급 장치는 반응기에 펄스당 400J의 에너지를 펄스 반복율 최대 300Hz 까지 인가할 수 있도록 설계, 제작하였다. 제작한 펄스 전원공급장

치의 사양은 다음과 같다.

Table 4 Design Specifications of the MPC type pulse generator

Main Switch	Magnetic Switches
Sub. Switch	Thyristor
Output Voltage	120 kV
Pulse Energy	400 J
Pulse Repetition Rate	300 Hz
Pulse width	500 ns (FWHM)

3.4 첨가제 주입설비

플라즈마를 이용한 탈황탈질 설비의 경제적인 운영을 위해서는 운전전력 소비율을 저감시키는 기술이 필요하다. 전력 소비율을 저감시키는 방법에는 펄스 전원공급장치의 효율을 개선시키는 방법과 첨가제를 사용하여 동일한 조건에서 탈황 및 탈질율을 향상시키는 방법이 있으나, 성능향상에 보다 효과적인 방법은 첨가제 및 촉매기술을 이용하는 방법이다. 실험실 규모의 많은 연구 보고서는 첨가제주입 및 촉매기술을 병합하여 성능을 향상시킨 실험 결과를 보고하고 있다. 지금까지 알려진 첨가제는 암모니아, HC 계열, 과산화수소 등이 있다. 플라즈마와 촉매를 접목시킨 기술은 일본의 Toyohashi 및 Tokyo 대학에서 활발한 연구가 진행되고 있으나, 상용화를 위해서는 많은 연구가 필요하다.

본 설비에 설치된 첨가제 주입설비는 암모니아 및 과산화수소를 주입할 수 있도록 고안되었고 첨가제 성능에 대한 비교실험을 위해 부수적인 주입장치를 설치하여 실험할 수 있도록 하였다. 암모니아는 폭발 방지를 위해 일정 배율을 공기와 희석시켜 주입할 수 있도록 하였으며, 과산화수소는 공기 압축형 분무 방식을 적용하였다.

4. 실험 결과

4.1 탈황탈질 실험

화력발전소에서 배출되는 연소 배출가스 중 황산화물과 질소산화물을 동시에 제거하기 위한 35,000Nm³/hr 용량의 Demo. Plant 실증 설비는 현재 실험운전 중에 있다. 기존에 보고된 실험 결과와 당사에서 추진해온 소형 실험 결과자료에 의해 탈황율 90% 이상 탈질율 70% 이상을 목표로 조건별 실험을 추진 중에 있다. 실험결과는 실증실험이

완료된 후에 보고될 예정이며, 본 실증 실험을 통하여 상용화를 위한 설계자료를 확보할 것이다.

그림 4는 실증 설비에서 탈황탈질 이후 배출되는 부산물 사진이다. 부산물의 ICP 분석결과 95% 이상이 (NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃의 형태이며, 5% 정도는 석탄재 성분인 Si와 Al이 측정되었다.

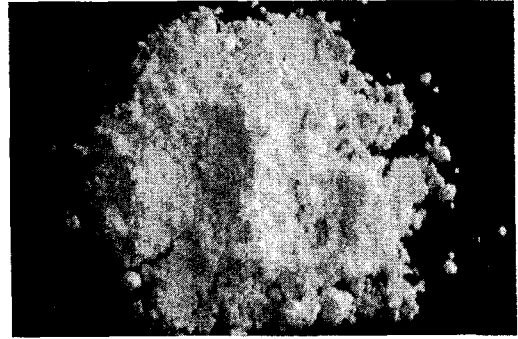


Fig. 4 Collected particles of by-product in non-thermal plasma process

4.2 펄스 전원 공급장치의 모의부하 실험

출력 특성을 시험하기 위하여 모의부하를 대상으로 한 단펄스 인가 시험을 수행하였으며 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 모의부하로는 20 Ω의 무유도 저항을 사용하였으며, 그림 5는 전압 전류 파형을 도시하였다. 전압과 전류의 첨두값은 각각 114.8 kV와 6.04 kA였으며 펄스폭(FWHM)은 약 520ns이었다.

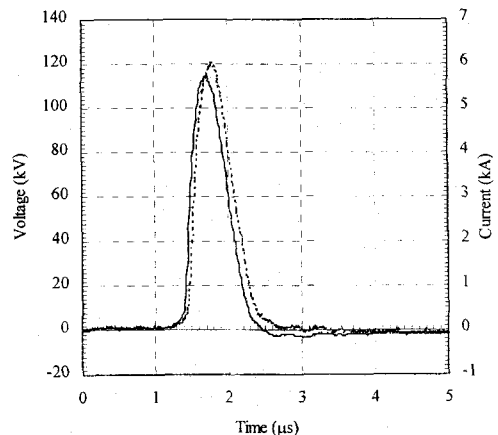


Fig. 5 Pulse voltage and current waveforms produced by the pulse generator with a dummy. Peak value of voltage and current are 114.8 kV (dash) and 6.04 kA (dotted), respectively.

5. 결론 및 고찰

플라즈마를 이용한 탈황탈질 기술은 기존 설비와 비교하여 한 설비에서 탈황과 탈질을 동시에 처리할 수 있으며 설치비 등의 경제성 측면에서도 유리하다. 또한 폐수등과 같은 2차 오염이 발생하지않는 건식 기술로서 부산물을 비료로 활용할 수 있는 기술이다. 당사에서는 1994년부터 펄스 코로나 플라즈마 기술을 이용한 연구를 수행하였다. 플라즈마 탈황탈질 공정을 상용화하기 위해서는 펄스 고전압 공급장치의 안정적인 운전, 운전 비용절감, 부하변동에 따른 안정적인 탈황/탈질을 유지, 부산물 포집 기술확립 등이 필요하다. 당사에서는 처리용량 35,000Nm³/hr 규모의 실증설비를 국내 석탄화력 발전소에 설치하여 현재 운영중이다.

실증설비 운영을 통하여 운전기술 확보, 설비의 내구성 및 전원공급장치를 포함한 각종 설비의 성능 등에 관한 자료를 확보하고 있으나, 전원공급장치의 안정적인 운전 및 운전비 절감, 탈황탈질 효율 향상을 위하여 지속적 연구가 필요하다고 사료된다.

참고문헌

- (1) 최금찬, 김신도 1995, "전기력을 이용한 배가스 처리의 기술동향" 한국대기보전학회지 제 11 권 제 3 호, pp. 232-234
- (2) Mizuno, A., Sidney Clements, J., Davis, R. H., 1986, "A Method for Removal of Sulfur Dioxide from Exhaust Gas Utilizing Pulsed Streamer Corona for Electron Energization" IEEE Transaction on Industry Applications, Vol. IA-22, NO. 3, pp. 516-522
- (3) Neau, E.L., 1994, "Environmental and Industrial Application of Pulsed Power System" IEEE Transaction on Plasma Science, Vol. 22, NO. 1, pp. 2-10
- (4) 목영선, 김경태, 남인식, 2000, "저온플라즈마를 이용한 배가스 처리공정 파이럿플랜트 연구" 화학공학 제 38 권 제 1 호 pp. 97-102
- (5) 장길홍, 백민수, 김태희, 정종한, 1998. "석탄연소 배가스 처리용 플라즈마 탈황탈질 시스템의 운전 특성" 1998년도 대한전기학회 하계학술대회 논문집, vol.E, pp. 1806-1808.
- (6) Luigi Civitano, 1993, "Industrial Application of Pulsed Corona Processing to Flue Gas," Non-thermal Plasma Techniques for Pollution Control, NATO ASI Series, Vol.G34, Part B, pp.103-130.
- (7) K.Onda, Y.Kasuga, et al., 1997, "Electric Discharge Removal of SO₂ and NO_x from Combustion Flue Gas by Pulsed Corona Discharge," Energy Convers. Mgmt, Vol. 38, No.10-13, pp.1377-1387.

- (8) Wu Yan, Wan Ninghui, Zhu Yimin, Zhang Yanbin, 1998, "SO₂ removal from industrial flue gases using pulsed corona discharge," Journal of Electrostatics, 44, pp.11-16.