

플라즈마 발광 분석법을 이용한 석탄가스화 생성물에서의  
초 미량의 H<sub>2</sub>S 분석

구 일 교, 이 용 무  
아주대학교 분자과학기술학과

Analysis of IGCC gas containing sulfur compounds of low  
concentration using plasma spectrophotometric methods.

I. G. Koo, W. M. Lee

Department of Molecular Science and Technology, Ajou university

1. 서론

석탄가스화 생성물에서 발생하는 미량의 유황가스를 정제하기 위해서는 먼저 석탄가스화에서 발생하는 미량의 유황가스의 분석이 필요하다. 이러한 초미량 분석을 위한 기기들은 현재 시중에서 너무나 고가로 판매되고 있기에 본 연구에서는 비교적 저렴하고 절차가 간단한 분석방법을 개발기로 한 동기가 부여 되었다. 비단 석탄가스화 생성물에서의 유황가스의 분석에 뿐만 아니라 정유공정, 초고순도 가스제조, 정밀화학공정, 환경분야등에서도 미량의 황화물의 제거는 매우 중요시되고 있다. 현재 미량의 유황가스를 분석하는 방법으로 여러 가지 방법이 연구, 수행되어지고 있다. 그 중에서 가장 보편적으로 사용하는 장비로는 Flame Photometric Detector(FPD), Atomic emission detector(AED) 그리고 Sulfur Chemiluminescence Detector(SCD)등을 대표적으로 열거할 수 있다. 또한 최근에 전기 화학적인 센서를 이용하여 미량의 황화물을 분석하는 방법도 개발 되고 있다<sup>[5]</sup>. FPD 방법은 황 화합물을 포함하는 가스를 수소/산소불꽃에서 태워서 그때 발생하는 여기된 S<sub>2</sub>\*분자에서 발광되는 스펙트럼의 세기를 측정하여(384nm,394nm)으로 그 속에 포함된 황 화합물의 양을 알아볼 수 있는 방법이다. 그러나 이 방법은 미량의 황 화합물에서는 적정곡선이 비선형으로 나타난다. 그러므로 미량의 황화합물을 정량적으로 측정하기가 힘들고 불꽃 속의 다른 가스가 유입될 수 있는 단점이 있다<sup>[1]</sup>. AED 방법은 아주 정밀하게 황 화합물을 검출할 수 있으나 이것을 분석하는 데는 비용이 너무 비싸고 또한 전문적인 지식을 가지고 있는 분석자가 꼭 필요하다는 단점을 가지고 있다<sup>[4]</sup>. SCD 방법은 1980년대와 1990년대 초반에 Benner 와 Stedman에 의하여 개발된 황 화합물의 분석 방법이다. 황화물로부터 고온의 조건에서 일단 SO를 발생시키고 둘째 단계에서 O<sub>3</sub>와 반응하게 하여 여기서 나오는 화학발광의 세기를 측정하여 시료에 포함된 황 화합물의 양을 분석하는 방법이다. 이때 SO를 만드는 반응은 흡열반응이므로 열(약 1700K)을 필요로 한다. 그러므로 SCD방법은 보통 수소/산소 불꽃으로 비단 열을 공급할 뿐만 아니라 황 화합물을 SO<sub>2</sub>로 변환시키고 H<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> → SO +H<sub>2</sub>O 에 의하여 SO를 발생시킨 방법 혹은 히터를 사용하여 SO를 합성하는 방법을 사용하게 된다. 위의 방법으로 SO가 만들어지면 오존과 반응시켜 주어 여기된 SO<sub>2</sub>\*를 생성시키고 이 분자가 자연적으로 일어나는 화학발광을 유도하게 된다. 실험은 보통 수 torr정도의 압력조건 하에서 일어나게 되며 화학발광이 일어나는 파장범위는 250nm -

400nm정도이다. 이 방법은 화학발광 세기와 황 농도 사이에 정량적인 비례관계가 성립되므로 아주 소량(수 ppb)의 황 화합물도 정량적으로 분석할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 그러나 분석장비의 제작이 매우 어렵고 화학발광에 필요한 SO를 만들기가 쉽지 않으며 위의 방법으로 제조된 선구 물질인 SO는 화학발광반응기로의 이동경로에서 대부분 소멸된다는 큰 단점을 갖고 있다<sup>[2,3]</sup>. 그리하여 본 연구에서는 플라즈마 분자 발광 분광법(Plasma Molecular Emission Spectrophotometry)을 이용하여 SCD방법에서 필요한 오존발생기를 비롯한 화학발광 반응기들 없이 플라즈마에서 일어나는 발광을 이용하여 H<sub>2</sub>S의 미량분석에 이용하였다<sup>[6]</sup>. 기존 분자발광분석법에 비하여 강한 에너지를 가진 플라즈마를 생성하는 방법인 Hollow cathode 플라즈마를 사용하여 미량의 H<sub>2</sub>S분석에 이용하였다<sup>[7]</sup>.

## 2. 실험

본 실험의 전체 실험장치는 Fig. 1에 보여지는 바와 같이 플라즈마 반응기와 플라즈마 전원공급장치, 진공을 위한 펌프시스템, 압력계, 반응가스를 정량적으로 넣어주기 위한 가스공급장치, 그리고 플라즈마 분자 발광을 측정할 수 있는 분석시스템으로 구성 되어진다.

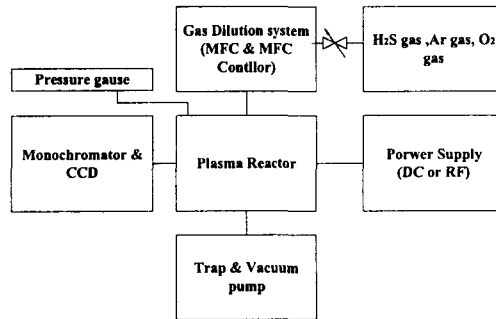


Fig. 1 플라즈마 분자 발광 분광법(Plasma Molecular Emission Spectrophotometry)의 실험장치

Hollow Cathode 플라즈마 분자 발광 분광 실험장치는 분광측정부분, Hollow Cathode, 가스 유입 및 Anode로 나눌 수 있다. 먼저 분광측정부분은 알루미늄으로 제작되었다. 분광측정을 위하여 윗부분에 Quartz Lens를 부착하였다. Hollow Cathode와의 전기절연과 진공을 위하여 Viton O-ring을 사용하였다.

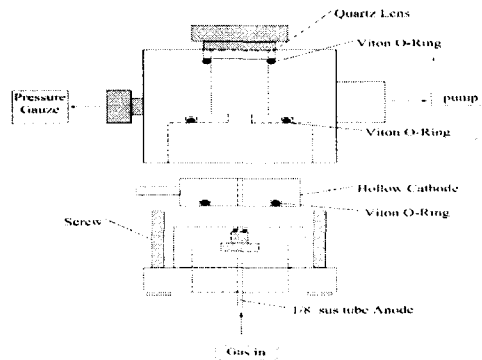


Fig. 2 Hollow Cathode 플라즈마 분자 발광 분광 실험장치

### 3. 결과

기존의 분석방법에 비하여 좀더 강한 발광분광을 나타낼 방법을 모색한 결과 Hollow Cathode를 사용하여 강한 발광분광을 이용한 방법을 사용하여 분석해보았다.

Hollow Cathode의 경우 분광발광 효율이 높아 20W ~ 30W정도의 RF Power를 이용하여 도 분석이 가능하였다. Hollow Cathode 플라즈마 반응기에서 RF power를 사용하여 384nm 영역에서의 나타나는 특정peak를 가지고 H<sub>2</sub>S의 농도를 정량적으로 분석하였다.

RF power	20 ~ 30W
Pressure	200~ 400 mtorr
Flow rate	10 ~ 100 sccm

표. 1 Hollow Cathode 플라즈마에서 방전조건

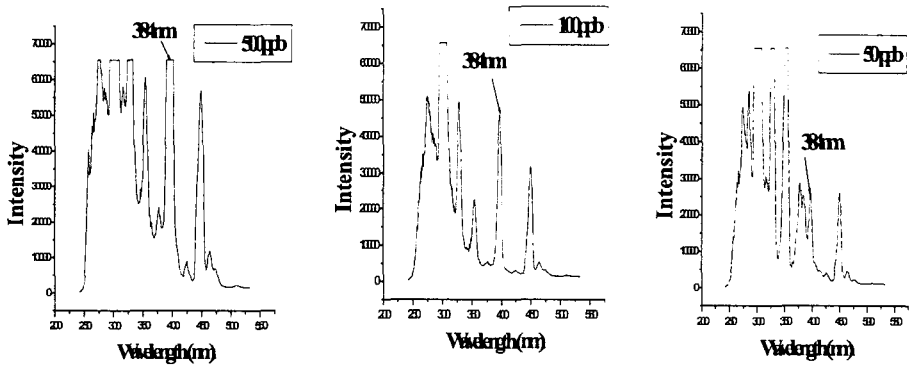


Fig.3 농도 변화에 따른 Plasma emission spectra

평판전극 DC플라즈마에서의 스펙트럼에 비하여 Hollow Cathode 플라즈마에서의 스펙트럼이 300nm부근peak의 증가가 강하게 일어나고 있음을 알 수 있다. 본 연구에서는 384nm에서 나타나는 peak의 변화를 가지고 H<sub>2</sub>S의 농도의 변화를 정량적으로 분석함을 도모하였다.

Fig. 3 을 보면 H<sub>2</sub>S의 농도변화에 따라 384nm의 peak이 변화함을 볼 수 있다. 384nm범위에서  $S_2^* \longrightarrow S_2 + hv$  로 되면서 발광되는 빛을 측정하였다.

H<sub>2</sub>S의 농도변화에 따른 농도-발광도의 관계곡선이 50~50ppb범위에서 측정한 결과 정량적으로 384nm의 peak이 변화함을 보여준다. RF Power 20W 의 Hollow Cathode플라즈마를 optic fiber, 단색화장치와 CCD를 이용하여 측정한 발광 스펙트럼중에 384nm의 peak의 세기가 정량적으로 감소됨을 가지고 농도-발광도의 관계곡선을 작성하였다. Fig. 4에서는 유입가스중의 H<sub>2</sub>S농도가 500, 100, 50ppb로 감소시킴에 따른 발광도의 측정치의 감소를 plot 하였다.

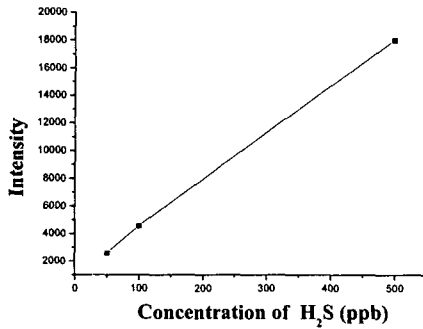


Fig. 4 Hollow Cathode 플라즈마에서 H<sub>2</sub>S농도에 따른 농도-발광도의 관계곡선

위에 기술된 방법을 이용하여 Hollow Cathode에 유입되는 가스의 Flow rate와 플라즈마를 일으키는 RF power변화에 따른 농도-발광도의 관계곡선을 작성하였다.

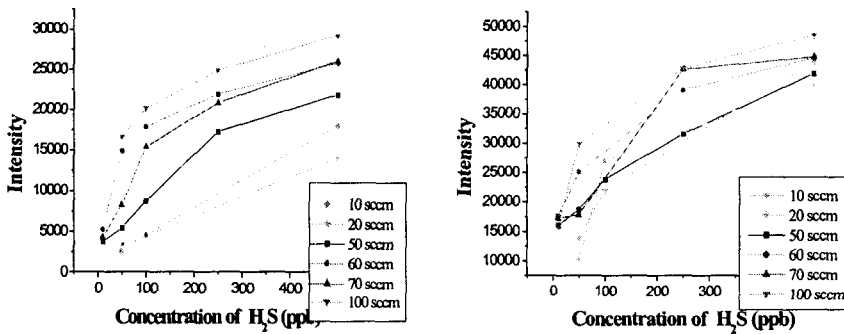


Fig. 5 유입가스량과 RF power변화에 따른 농도-발광도의 관계곡선 (a) RF power 20, (b) RF power 30W

Fig. 5 (a)는 Hollow Cathode플라즈마를 일으키는데 20W의 RF power를 사용하였을 경우 유입가스의 flow rate의 변화에 따른 농도-발광도의 관계곡선을 보여준다. 이 그림은 flow rate가 감소할수록 관계곡선의 선형성이 향상됨을 보여준다. Fig. 5 (b)는 RF power를 20W에서 30W로 증가시켰을 때 flow rate의 변화에 따른 농도-발광도의 관계곡선을 보여준다. 이 경우는 flow rate가 10sccm으로 감소시켰을 때도 선형성이 뚜렷하지 않은 것으로 보아 분자 발광법에서 분자들을 여기시키는 전기 에너지의 세기가 분석의 정량화에 아주 중요한 실험변수임을 알 수 있다.

#### 4. 결론

고순도 석탄가스를 만들기 위하여 H<sub>2</sub>S의 미량분석방법의 개발이 필수적이다. 상용으로 판매되는 분석 장치는 너무 고가이다. 따라서 본 연구에서는 플라즈마 방법을 이용한 상대적으로 저가의 미량분석 방법을 개발하였다.미량의 H<sub>2</sub>S를 분석하는데 플라즈마 방법의 응용가능성을 타진하였고 그 분석 관계 등을 관찰하였다. 플라즈마 분자 발광 분광법 (Plasma Molecular Emission Spectroscopy) 을 이용하여 미량의 H<sub>2</sub>S분석 효능을 관찰하였다. Hollow Cathode plasma molecular emission spectroscopy를 사용하여 384nm 영역에서의 나타나는 특정

peak를 가지고 H<sub>2</sub>S의 농도를 500~10ppb 범위의 분석이 가능하였다. 특히 Hollow cathode 방전 방법을 쓰는 미약한 전기에너지(~20W)를 사용하여 유황의 분석이 가능하였다.

#### Acknowledgements

본 연구는 에너지 자원 기술개발 대체에너지기술개발사업의 석탄가스화기 운전기술 및 IGCC 부분 요소기술개발프로그램 연구비의 도움으로 진행 되었습니다.

#### 5. 참고문헌

- 1.S. O. Farwell, C. J. Barinaga, *J. Chromatogr. Sci*, **24**, 483-494(1986)
- 2.R. L. Benner, D. H. Stedman, *Anal. Chem.*, **61**, 11, 1268-1271(1989)
- 3.R. L. Benner, D. H. Stedman, *Environ. Sci, Technol.*, **24**, 10, 1592-1596(1990)
4. R. L. Shearer, *Anal. Chem.*, **64**, 18, 2192-2196(1992)
- 5.P. Jeroschewski, C. Steuckart, M. Kuhl, *Anal. Chem.*, **68**, 24, 4351-4357(1996)
- 6..R. Kenneth Marcus, *Glow Discharge Spectroscopies*(Plenum Press, 1993)
- 7.L. Barodos, *surf. coat. Technol.*,**86-87**, 648-656(1996)