

저온 플라즈마를 이용한 탈황/탈질 기술 및 연구 개발 동향



정영식
시립인천대학교 공대
전기공학과 부교수

1. 서 론

지속적인 경제성장과 산업발달로 화석에너지의 사용이 급격히 증가하면서 대기오염 물질들이 다량 배출되어 대기오염 문제가 심각하게 대두되고 있다. 이에 따라 세계 각국의 환경규제는 날로 강화되고 있어, 이에 대응하는 환경관련 기술 및 기계의 수요가 전 세계적으로 증가하고 있다. 화력발전소와 자동차에서 주로 배출되는 가스는 질소산화물(NOx)과 황산화물(SOx)은 산성비의 주요 원인이다. 석탄, 오일 및 천연가스와 같은 화석연료를 연소하였을 때 발생하는 많은 양의 이산화탄소는 온실효과를 만드는 주요 요인이다. 프레온 및 할로젠과 같은 휘발성 유기화합물(volatile organic compound, VOC)은 에어컨디션, 냉장고 및 에어로졸과 같은 산업제품들에 널리 사용되며, 이와 같은 VOC는 오존층을 파괴하고 지구 온난화를 이끄는 화학물질로

기여한다. 또한 자동차 및 트럭에서 배출되는 매연 입자들과 탄화수소는 스모그 오염의 주된 범인이다. 이러한 대기오염 물질들의 일부를 취급할 수 있는 방법들이 존재하지만, 비용, 에너지 수급 및 부산물 등에 의해 많은 제약을 받고 있다. 저온 플라즈마(non-thermal plasma) 공법은 에너지 효율에서의 이점과 더불어 한 시스템 안에서 존재하는 대기오염 물질들을 동시에 제거할 수 있는 공법으로 알려져 있다.

플라즈마는 물질이 이온화된 상태를 의미하며 제4의 물질이라고도 한다. 플라즈마는 전기적인 가스와 같은 특성을 갖고있으며, 양전기를 띤 입자와 음전기를 띤 전자가 거의 같은 밀도이고, 전기적으로 거의 중성을 유지하여 분포해 있는 입자들의 집단이라고 할 수 있다. 플라즈마는 물질을 10,000°C 이상의 온도로 열을 가해 열적으로 만들 수 있으며, 이러한 플라즈마를 고온 플라즈마(thermal plasma)라하며, 전자, 이온, 중성자 및 분자들이 열적으로 평형상태를 이루고 있어 평형 플라즈마(equilibrium plasma)라고도 한다. 이러한 열적 평형 상태를 이루기 위해서는 상당한 열 에너지를 가스에 공급해야한다. 이에 반해 저온 플라즈마는 전자가 높은 온도를 갖는 반면에 이온들과 중성 가스는 주위의 온도와 압력을 유지한다. 즉, 열적 비평형 성질을 갖고 있어, 비평형 플라즈마(non-equilibrium plasma)라고도 한다. 저온 플라즈마 처리를 이용하는데 있어서 성공의 열쇠는 전

기적 에너지를 가스의 온도를 높이는 데 사용하기 보다 활동적인 전자들을 생성하여 원활한 가스 화학반응을 일으키게 하는 것이다. 예로, 배연가스 청정의 전형적인 방법은 저온 플라즈마에 의해 방출되는 활동적인 전자들이 H₂O 또는 O₂와 같은 분자들을 해리(dissociation) 또는 이온화(ionization)를 통해 O 및 OH와 같은 래디칼(radical)을 만들어 질소산화물 및 황산화물을 산화시켜 산성이 강한 질산 및 황산을 만든다. 이와 같은 강산성의 중간 물질은 암모니아와 같은 알칼리성 중화제를 이용하여 최종적으로는 중성을 갖는 비로 입자가 배출되도록 하는 것이다.

저온 플라즈마는 기본적으로 두 가지 방법, 즉 전자빔(electron-beam irradiation)과 방전(electrical discharge)을 사용하여 만들 수 있다.

본 고에서는 저온 플라즈마 공법을 사용한 탈황/탈질에 관한 기술과 연구개발 동향을 소개하고자 한다.

2. 전자빔 공법

기존의 배연 탈황/탈질 공정인 습식법(wet scrubber)은 NOx의 처리를 위하여 촉매로써 암모니아와 물을 사용하고 SOx의 처리에는 석회석과 물을 사용하므로, NOx와 SOx 처리시설이 따로 필요하여서 초기 투자비와 시설비가 비싸지며, 대량의 촉매를 연속적으로 공급해 주어야 하고, 처리 후 발생하는 산성도가 높은 다량

의 폐수는 새로운 2차 수질오염이 되어 이에 대한 처리과정을 다시 거쳐야하는 근본적인 한계를 지니고 있다. 따라서 동시처리가 가능하며 물을 사용하지 않아 2차 오염이 없는 건식법으로써 전자빔을 이용하는 연구가 1970년대부터 이루어졌다. 그림 1은 전자빔 저온 플라즈마 반응기를 보여준다. 전자빔 반응기는 처리 가스 안에 주입되는 전자빔을 만들기 위해 전자가속기가 필요하다. 전자빔 에너지는 배경가스를 해리하고 이온화하는데 직접적으로 사용되며, 전자빔을 사용하여 이온화하는 동안, 2차 전자 사태가 발생되어, 더욱더 연속적인 해리와 이온화를 이룬다. 이 연속적인 효과는 매우 많은 양의 플라즈마를 생성하여 질소산화물과 황산화물을 에어로졸 형태로 변환을 시키는데 사용되며, 이 에어로졸은 전기집진기 또는 자루필터(bag filter)를 사용하여 수집할 수 있다. 이 전자빔 공법은 화력발전소와 제철소와 같은 산업 플랜트에서 배출되는 배연가스 안에 있는 질소산화물과 황산화물을 제거하는데 효과적인 방법임이 입증되었다. 전자빔 공법은 전자빔을 발생시키는 전자가속기 자체의 거대성과 진공상태에서 가동해야하고 고전압을 발생시켜야 하는 장치의 복잡성, 2차적인 X-ray 차폐장치의 필요성 등 고가의 투자비와 비효율적인 면이 있다. 전자빔 공법이 갖는 단점은 방전을 사용하여 전자빔에서 생성되는 것과 같은 저온 플라즈마를 만드는 연구를 촉진시켰다.

3. 코로나 방전 공법

코로나 방전은 낮은 전압에서도 끝이 뾰족하거나 곡률반경이 작은 금속전극 주변에 집중적으로 형성되는 높은 전장으로 인해 전자사태가 일어나고, 전자사태에 의한 공간전하가 스트리머(streamer)를 형성시킨 후, 전 영역으로 스트리

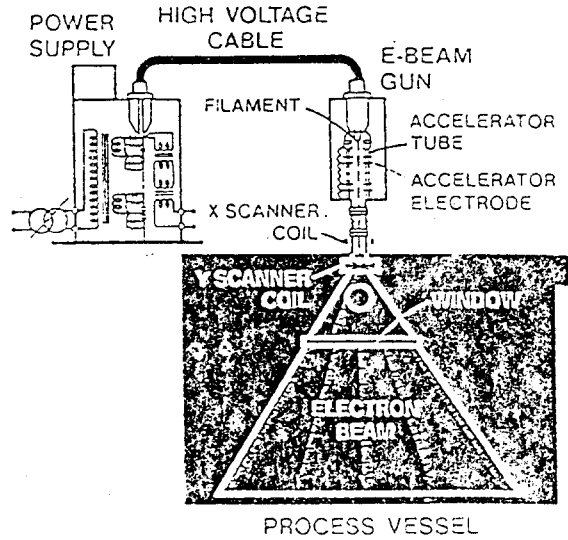


그림 1. 전자빔 저온 플라즈마 반응기

머가 성장하는 방전이다. 대기압 공기를 방전기체로 사용할 경우에는 이온화율이 전자흡착율보다 커져 전자의 개수가 증가하는 전자사태를 일으키기 위하여 24 kV/cm 이상의 전장을, 전자사태를 발전시켜 스트리머가 형성되도록 하기 위해서는 이보다 훨씬 높은 값의 전장을 형성시켜야 하는데, 뾰족하게 만든 전극에 전장을 집중시킴으로써 상대적으로 낮은 전압으로도 대기압 공기를 절연 파괴시킬 수 있는 코로나 방전은 가장 경제적인 방전법이라 할 수 있다. 코로나 방전에 의해 공기의 구성분자 중 질소(N_2)는 N 래디칼과 N^+ 양이온으로 변하게 되고, 산소(O_2)와 수증기(H_2O)는 전자친화력이 좋아 O 래디칼, O^- 음이온, OH 자유기, OH^- 음이온, H^- 음이온들로 변화하게 된다. 반응성이 좋은 래디칼, 전하를 띤 양이온, 음이온과 에너지가 높은 전자는 플라즈마 상태를 이루며, 새로운 화학반응을 일으키게 된다. 코로나 방전은 전장의 세기에 따라 외형적 모양과 방전의 특성을 달리하는데 각각 brush 코로나, 스트리머 코로나로 나눌 수

있으며, 그 후 스파크로 발전하게 된다.

Brush 코로나는 코로나 방전의 시작 단계로서 이온화율이 전자흡착율 보다 높게 되는 뾰족한 전극의 주변에서만 전자사태를 일으켜 이온과 전자를 만들어내고, 대부분의 공간에서는 전장이 약해 더 이상의 이온화 반응이 일어나지 않고 생성된 이온이 반대극으로 끌려가는 운동만을 하게 된다. 이온이 반대극으로 진행하면서 먼지들과 만나 전하를 띠게 하여 먼지를 반대극으로 끌어들이는데 이러한 원리가 전기집진 원리이다. Brush 코로나에서는 이온화영역과 유동(drift)영역으로 나누어지며, 이온화영역에서 생성된 이온을 공정에 이용하는 방전형태이다. 이러한 응용으로는 전기집진 이외에 정전도장, 복사기 등에서 이미 널리 사용되고 있다.

Brush 코로나 공법에서는 좁은 영역의 이온화영역에서 전자에 의해 생성된 에너지가 낮은 이온을 이용하는 것이라면, 스트리머 코로나 공법에서는 더욱 에너지를 높혀 전자를 직접 반응에 이용하는 것이다. Brush 코로나에서 생

성된 이온은 에너지가 낮을뿐더러 밀도도 낮아 외부에서 인가시켜준 전장을 변화시키지 못하나, 외부의 전장이 더욱 강해지면 brush 코로나의 이온화 영역이 넓어지고, 유동 영역의 이온 밀도는 높아지면서 이온들의 강한 공간전하에 의한 전장을 형성하고, 주변으로 광자를 발생시키면서 반대극으로 이동한다. 이러한 광자들은 brush 코로나 보다 더 많은 이차 전자를 만들어낸다. 따라서 스트리머 코로나에서는 유동 영역에도 광자에 의해 생성된 전자들이 존재하여 반응에 기여한다. 물론 brush 코로나에서와 같이 이온들 자체의 에너지는 작아 화학반응에의 기여는 낮다.

저온 플라즈마 탈황/탈질 공법에서는 스트리머 방전을 사용한다. 이 스트리머는 마이크로방전(microdischarge)의 생성에 의해 얻을 수 있다. 이 같은 스트리머는 짧은 수명을 가지므로 전력이 이온들의 운동에는 소비되지 않아 좋은 전력 효율을 가지게 된다. 코로나 방전은 반응기의 전극의 구조나 배치와 공급되는 전력에 따라 다른 형태로 만들 수 있다. 대부분의 반응기는 작은 직경의 와이어, 핀 또는 날카로운 에지를 갖는 금속들과 같은 전극을 사용하여 강한 전기장을 조성하며, 이 반응기는 직류, 교류 또는 펄스 전원을 사용하여 구동된다.

펄스 코로나 방전 반응기

매우 짧은 펄스의 고전압을 반응기에 인가하여 짧은 수명을 갖는 높은 에너지의 전자들로 구성된 플라즈마가 생성되며, 결국에는 오염분자들을 분해하기 위한 래디칼을 생성한다. 이온의 이동성이 전자의 이동성의 약 1/3 정도이므로 극히 짧은 펄스 발생기간 동안 거의 이온들의 이동이 없으므로 전기적 에너지는 전자를 가속시키는데 사용되어질 수 있다. 따라서 가스의 온도를 높이는

것을 피하게 되어 좋은 에너지 효율을 준다. 반응기는 일반적으로 wire-cylinder와 wire-plate 구조로 되어있다. Wire-plate 반응기는 현재 상용화되고 있는 전기집진기와 유사한 전극 배열을 갖고 있으므로 낮은 비용으로 개조할 수 있는 장점이 있다. 그림 2(a)에 보여진 wire-cylinder 반응기는 원통관 중심에 가는 금속선이 가로지르고 원통은 집지되어 있다. 금속선에서 양극의 펄스 고전압 전원을 인가시키면 펄스 스트리머 방전이 발생하게 된다. 일반적으로 양극 코로나가 음극 코로나에 비해 안정적이므로 스파크로 이행될 가능성이 적어 저온 플라즈마 탈황/탈질에 주로 사용된다. 이에 반하여 전기집진기에서는 입자의 하전에 상대적으로 유리한 음극 코로나를 일반적으로 사용하고 있다.

무성방전 반응기

무성방전(silent discharge) 반응기에서는 AC 고전압이 전극들 사이에 인가되며, 전극들은 한쪽 또는 양쪽이 유리와 같은 얇은 유전체층(dielectric layer)으로 덮여있다. 이 반응기의 구조는 일반적으로 평행한 평면을 갖는 구조와 원통형 튜브 구조를 갖고 있다. 무성방전은 유전체 장벽(dielectric-barrier) 방전이라고도 하며, 유전체 삽입 스트리머 코로나의 안정적 유지 가능성에 착안한 것이다. 이 방전은 이미 알려진 기술로 Siemens사에서 1850년대에 오존 발생을 하기 위해 개발하였으며, 현재에도 오존 발생을 하기 위해 이 기술을 널리 사용하고 있다. 그림 2(b)는 무성방전 반응기의 한 예를 보여준다.

펄스 스트리머 공법에서 플라즈마의 과도특성은 인가된 전압 펄스에 의해 제어되지만 무성방전에서 발생되는 플라즈마는 유전체 장벽에 축적된 전하가 국부 전기장(local electric field)을 감소시킬

때 스스로 소멸된다. 무성방전을 간단한 전력 공급기를 사용하여 일으킬 수 있다는 장점이 있어 많은 응용들에 사용된다. 일부 응용에서는 무성방전 반응기의 효율이 펄스 코로나 반응기와 유사한 반복율이 큰 전압 펄스를 사용하여 크게 개선시킬 수 있음을 보였다.

강유전체 펠리트 베드 반응기

강유전체 펠리트 베드(ferroelectric pellet bed) 반응기는 강유전체 세라믹 펠리트로 채워진 반응기와 고전압 AC 전원으로 구성되어 있다. 펠리트들은 두 개의 금속망(metal mesh) 전극들 사이에 놓여있다. 이 펠리트 베드에 AC 전원을 인가하면, 펠리트들은 분극이 되고, 강력한 전기장이 각 펠리트의 접촉부분에 형성된다.

그 결과 강유전체 세라믹 펠리트 베드 안에 부분방전이 발생한다. 방전 에너지는 펠리트들의 유전상수 변경과 전압의 파형과 주파수에 의해 제어할 수 있다. 그림 2(c)는 강유전체 펠리트 베드 반응기의 한 예를 보여준다. 이 방전 공법은 최근에 VOC의 분해에 사용되고 있다.

연면방전 반응기

연면방전(surface discharge)은 세라믹 박막의 표면에 있는 띠틈 양의 일련의 전극과 박막 안에 끼워져 있는 전극 사이에 높은 주파수의 AC 고전압을 인가하여 얻을 수 있다. 연면방전은 띠틈 전극의 측면에서부터 시작하여 세라믹 표면을 균등하게 덮는다. 연면방전 반응기는 기름 보일러의 배연가스 와 디젤 엔진의 배기가스로부터 질소산화물을 제거하는 데 적용되었다. 또한 이 방전은 CFC와 VOC 분해와 오존 발생에서도 사용되었다. 그림 2(d)는 연면방전 반응기의 한 예를 보여준다.

일반적으로 저온 플라즈마 탈황/탈질 시스템에서는 펄스 폭이 매우 짧은 펄스 전압을 사용한다.

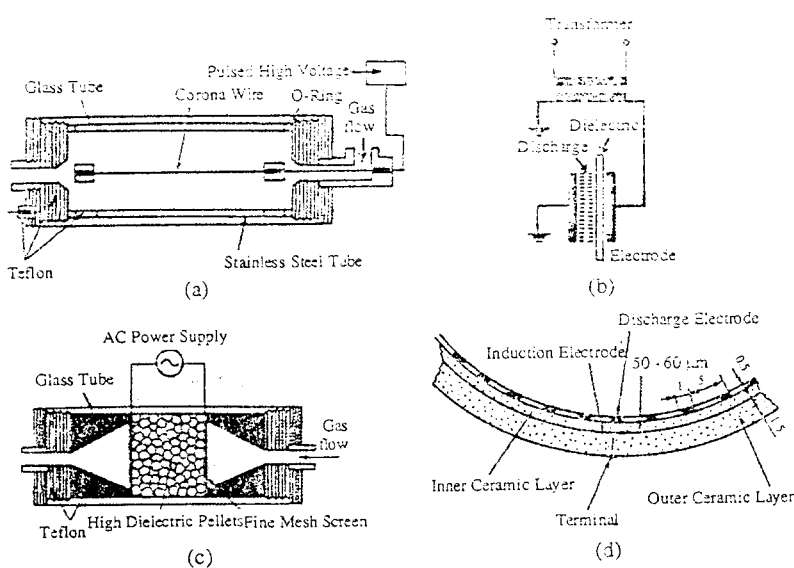


그림 2. 코로나 방전 반응기 (a) 펄스 코로나방전 (b) 무성방전
(c) 강유전체 펠리트 베드 방전 (d) 연면방전

그 이유는 방전된 전기에너지를 가능한 많이 탈황/탈질에 사용하기 위해서이다. 코로나 방전시 전자와 이온이 동시에 발생되는 데, 앞서 살펴 본바와 같이 탈황/탈질 반응에 필요한 래디칼은 전자에 의해서만 생성된다. 따라서 펄스 발생기에서 발생된 전기 에너지가 이온의 운동에너지보다는 전자의 운동에너지로 변환되도록 펄스 발생기가 설계되어야 펄스 발생기의 이용효율을 높일 수 있다. 펄스 발생기에서 발생된 전기에너지가 극히 짧은 순간에 가해지면 이온의 무게는 전자에 비해 수천배가 무겁기 때문에 관성이 상대적으로 작은 전자에 대부분의 전기 에너지가 전달된다. 반면에 전기에너지가 비교적 긴 시간에 걸쳐 공급이 되면, 이온에 전기에너지가 공급될 가능성이 높아지고, 이는 온도상승 및 스트리머 방전에서 스파크 방전으로 이행되는 등의 결과를 가져와 탈황/탈질 시스템에 매우 비효율적으로 전기에너지를 소모하게 된다. 과거에 수행된 실험에서는 일반적으로 펄스의 상승

시간이 약 100~200 nano sec 정도였고, 펄스의 FWHM(full width half maximum)은 약 300~500 nano sec였다.

4. 연구개발 현황

저온 플라즈마를 사용한 유해가스 취급은 약 20년 전으로 거슬러 올라간다. 화학전에서 독가스를 제거시키기 위한 군사적 목적으로 방전 반응기를 이용하였으며 산업용으로 전자빔을 사용한 화력발전소와 제철소의 배연가스를 취급하는데 사용되었다. 일본 Ebara는 1979년 배연가스로부터 NOx와 SOx를 동시에 제거하기 위한 전자빔 공법의 시험을 처음으로 수행하였다. 현재 일본에서는 3개의 파일럿 플랜트가 배연가스의 전자빔 취급을 수행하고 있다. 그 이외에도 미국, 폴란드, 러시아, 독일 등에서 파일럿 플랜트 연구가 수행되고 있다. 최근에 동경시에서는 동경만 아래를 통과하는 터널에서 빠른 흐름의 저농도 NOx 배기가스 취급 시스템을 최적화하

기 위한 실험이 행해졌다. 1981년 동경대 교수 Masuda는 플라즈마 안에 활동적인 전자들을 재생산하기 위해 전기장을 적용하여 전자빔 공법의 NOx/SOx 제거 효율을 향상시키는 가능성에 대해 조사했다. 이 실험에서 펄스 전기장이 코로나 방전이 발생했을 때 매우 효과적임을 발견하였다. 이 실험에서 전자빔을 가동시키지 않고 코로나 방전만을 사용하였을 때에도 같은 효과가 있었다. 이것이 배연가스 취급에 있어서 펄스 코로나 방전을 사용하게 된 계기가 되었다.

일본 Toyohashi 대학의 Mizuno는 1985년에 펄스 코로나 공법을 사용하여 NOx/SOx, 미립자를 동시에 제거하는 실험을 연구하여 펄스 코로나 공법에 대한 가능성을 보였다. 비슷한 시기에 이탈리아 국립 전력회사 ENEL은 전기 집진장치를 개조하여 펄스 코로나 공법에 대한 소규모 파일럿 플랜트 실험을 100Nm³/h의 배연가스를 배출하는 화력발전소에서 수행하였다. ENEL은 1988년에 규모를 늘려 1000Nm³/h의 배연가스를 처리하는 파일럿 플랜트를 수행하였다. 일본 Ibaraki 대학에서는 NOx, SOx, COx 및 매연을 동시에 제거할 수 있는 플라즈마 반응기를 Niles 부품회사와 공동 연구하여 거의 실용화하였다. 일본 Toyohashi 대학에서는 강유전체 펠리트 베드 반응기를 사용하여 다양한 혼합 가스 안에 있는 methane을 분해하는 실험을 하였으며, 캐나다 McMaster 대학은 이산화탄소를 감소시키는 실험을 하였다. 국내에서는 삼성중공업이 러시아로부터 기술을 도입하여 전자빔을 이용한 탈황/탈질 시스템을 개발하고 있다. 한국기계연구원은 한국중공업과 함께 1995년부터 석탄화력발전소에 설치할 10 MW급 파일럿 플랜트의 설치를 추진중에 있다. 인하대와 한국 코트렐에서는 각각 러시아 및 일본

에서 제작된 소규모 시제품을 도입하여 1994년도에 NOx 분해 실험을 수행하였다. 신성기술연구소에서는 일본 Masuda 연구소의 표면방전을 모델로 실험을 하였다.

5. 결 론

본 고에서는 저온 플라즈마를 사용한 탈황/탈질 시스템에 대한 연구개발 동향과 전자빔 공법, 코로나 방전 공법에 대한 기본적 이론 및 반응기를 간략히 설명하였다. 저온 플라즈마를 사용한 유독 가스 처리는 차세대 공법으로 대두되고 있는 실정이다. 현재 이 기술은 일본 및 구미 각국에서 연구되어 왔으며, 대부분의 연구 결과들이 공개되어 있다. 따라서 이 기술과 관련된 기초연구가 취약한 국내에서도 실용화를 위한 연구개발이 가능하다고 생각된다. 저온 플라즈마 공법을 상업적으로 적용하는데 갖는 문제점들의 일부는 에너지 소모와 투자비용이다. 시스템들이 오랜 기간동안 제대로

동작이 되어야만 하며, 최소한의 유지비용과 시스템에서 사용할 수 있는 전력이 제한되어야만 한다. 코로나 방전공법을 화력발전소에 적용하였을 때 발생전력의 약 5% 정도를 소모하는 것으로 나타나 있다. 상업적으로 경제성이 있기 위해서는 역 3% 미만이 되어야한다. 또한 산 가격의 전자빔 가속기 및 변조기 개발과 대규모 용량 처리를 위한 펄스전력 발생기의 개발이 시급한 실정이다.

참 고 문 헌

1. B. M. Penetrante and S. E. Schultheis, Non-thermal Plasma Techniques for Pollution Control, NATO ASI Series G: Ecological Sciences, Vol. 34, Part A, B
2. 송영훈, 김석준, 코로나 방전을 이용한 플라즈마 탈황/탈질 시스템의 국내외 기술동향, 기계와 재료, 제7권, 1호, 1995
3. B. M. Penetrante, Pollution

Control Applications of Pulsed Power Technology, 9th IEEE International Pulsed Power Conf., 1993

4. J. S. Chang, P. A. Lawless and T. Yamamoto, Corona Discharge Process, IEEE Trans. Plasma Sci., Vol. 19, No. 6, 1991
5. E. L. Neau, Environmental and Industrial Applications of Pulsed Power Systems, IEEE Trans. on Plasma Sci., Vol. 22, No. 1, 1994
6. S. Masuda, H. Nakao, Control of NOx by Positive and Negative Pulsed Corona Discharge, IEEE Trans. on Industry Appl., Vol. 26, No. 2, 1990
7. 홍상희, 코로나 방전을 이용한 배연가스내 NOx/SOx 분해, 기초전력공동연구소 연구보고서, 1996

< 이 동 회 위 원 >