활성탄소 흡착과 플라즈마에 의한 SOx, NOx의 처리

신 대 현, 우 제 경, 김 동 찬
한국에너지기술연구소 에너지환경연구부
대전광역시 유성구 장동 71-2, 042-860-3639

A Study on Removal Processes of SOx and NOx in Flue Gas using Activated Carbons and Non-thermal Plasma

Dae Hyun Shin, Je Kyung Woo, Dong Chan Kim
Energy and Environment Research Department
Korea Institute of Energy Research

1. 서 론

미국, 일본, 유럽 등 선진국에서는 대형 연소 설비에 탈황 및 탈질 설비를 설치하는 것이 일반화되고 있다. 그런데도 불구하고 국내에서는 연소 설비가 아닌 특수 설비에 설치된 몇 건의 사례를 제외하고는 탈황, 탈질 설비를 설치한 사례가 없으며, 대부분의 나라들이 우리 실정과 비슷하므로 이 기술은 국내·외에 매우 큰 시장 잠재력을 갖고 있다고 볼 수 있다.

세계적으로 상업화되어 널리 보급된 탈황, 탈질 기술은 대부분이 탈황 공정과 탈질 공정이 따로 개발되어서 한 연소 설비에서 탈황설비와 탈질 설비를 별개로 설치해야 하는 불편이 있다. 또한 설치된 탈황공정은 대부분 석회석을 흡수제로 사용하는 습식공정이어서 폐수, 폐기물 등 2차 공해가 발생되며, 탈질 공정은 값이 비싼 촉매를 사용하고, 고온용 집진 설비를 설치해야 하는 부담이 따른다. 따라서 최근에는 SOx와 NOx를 동시에 처리할 수 있고 2차 공해의 발생이 없는 건식 동시처리공정을 개발하려는 것이 세계적인 추세이다.

건식 탈황-탈질 동시 처리 기술로서 활성탄소류의 물질을 이용하는 공정이 이미 독일, 일본에서 개발되어 상업화 단계에 있으며, 전자빔을 이용한 공정, 마이크로파를 이용한 공정 및 플라즈마를 이용한 공정 등의 개발이 진행되고 있다[1].

본 연구 발표에서는 SOx와 NOx를 2차 공해 없이 동시에 처리할 수 있는 배가스 처리 공정을 개발하면서 실시된 기초 실험 결과를 중심으로 소개하고자 한다. 주요 실험 내용은 활성탄소에 의한 SOx, NOx의 고온 동시 흡착 특성과 저온 플라즈마에 의한 SOx와 NOx의 동시 처리 실험 결과이다.

2. 이론적 고찰

두 가지 이상의 성분이 동시에 흡착하는 경쟁 흡착이나 탈착에 있어서 각 성분의 흡착 및 탈착 특성의 차이를 이용하면 특정 성분의 선택적 흡착이 가능하고, 두 성분이 함께 흡착된 경우 탈착온도의 조절에 의해 선택적 탈착도 가능하다[2].

NO 가스보다는 SO_2 가스가 분자량이 크기 때문에 상대적으로 흡착이 잘 되며, 흡착 강도도 크고 따라서 흡착된 가스가 탈착되는 온도도 다르다. 이와 같은 특성을 이용함으로서 SOx와 NOx가 함께 존재하는 연소배가스로부터 고농도의 SO_2 가스와 NO 가스를 얻는 것이 가능하며, 이들로부터 황산과 질산을 제조할

수 있다.

플라즈마 상태는 기체 분자들이 고속으로 이동하는 전자들의 충돌에 의해 이온화된 상태로서 강도에 따라 내부에 존재하는 분자들이 일부만 이온화될 수도 있고, 단순한 이온 상태를 벗어나 분자가 분해를 일으키게 된다. 또한 플라즈마 상태의 원인에 제거되면 이들은 다시 재결합하여 중성 상태로 돌아가며, 이 과정에서 원래의 조성과는 다른 물질들이 생겨난다[3].

이온화 된 물질들의 재결합 반응은 열역학적으로 안정된 상태로 돌아가려는 자발적인 반응 현상으로서, 그 계의 자유에너지(Gibb's Free Energy)가 최소가 되는 방향으로 진행될 것이다[4]. 연소배가스를 플라즈마 반응기를 통과시키면 가스의 조성 즉 SOx와 NOx 농도의 변화가 일어나는데, 경우에 따라서 이들은 분해반응을 일으키거나 산소의 존재하에서 산화반응을 일으키기도 한다. 또한 그 계의 압력, 온도 등의 조건을 바꾸어 주거나 특정 물질의 소량 첨가로서 반응의 진행 방향을 임의로 조절할 수 있으며, 이와 같은 원리에 의해 배가스중의 SOx와 NOx를 효과적으로 제거하는 공정의 개발이 가능할 것으로 본다.

3. 실험

실험 설비로는 흡착실험 장치와 플라즈마 처리 실험 장치가 있다. 흡착 실험 장치는 가스 공급 계통, 흡착반응기, 흡착반응기의 온도조절 장치, 가스의 조성 분석 및 데이터 수록 시스템으로 구성되었다. 각 저장용기로부터 공급되는 가스는 유량계, 혼합조, 및 가습조를 거쳐 흡착반응기로 공급된다. 흡착반응기 계통은 두 개의 흡착탑으로 구성되고 필요에 따라 직렬 또는 병렬로 연결이 가능하도록 구성하였다. 흡착반응기는 직경 25 mm, 길이 20 cm 크기이며, Band type 가열기에 의해 내부 온도를 조절한다. 흡착탑을 거쳐 나오는 가스는 Gas suction tap 에서 가스분석장치로 흡인되어 분석되며, 컴퓨터에서 분석, 기록된다.

플라즈마에 의한 SOx, NOx의 처리실험 장치는 가스 공급 계통, 플라즈마 반응기 시스템, 가스분석기 및 데이터 수록 시스템으로 구성되었다. 플라즈마 반응기 시스템은 전력공급기, 펄스 발생기 및 반응기로 이루어졌다. 반응기는 Wire-Pipe Type 으로서 직경 36 mm, 길이 900 mm이다. 최대 인가 전압은 20 kV 이며, 펄스는 최대 400 Hz 이다. 그 외에 가스 공급 시스템과 가스분석 장치는 흡착 실험 장치와 동일하다.

실험용 가스는 1 % 정도의 SO_2 가스와 NO가스를 질소 가스로 희석하여 사용하였으며, 필요에 따라서 산소, 이산화탄소, 메탄가스, 암모니아 등의 가스를 공급하였다. 흡착에 사용된 활성탄은 야자껍질로 제조된 활성탄소로서 (주)동양탄소의 제품을 사용하였다.

흡착 실험은 일정한 조성의 가스를 By-pass 시키면서 초기 농도를 측정하다가 일정한 실험 온도로 유지되는 반응기로 통과시키고, 시간 경과에 따라 나타나는 가스의 농도변화를 측정하여 분석, 평가하였다. 사용된 가스분석기는 영국 Signal 사의 NOx Analyzer Model 4000VM과 UV SO_2 Analyzer Model 1100M을 사용하였다. 탈착실험은 흡착 실험에서 흡착된 상태의 반응기를 사용하였다. 반응기에 질소가스를 일정 유속으로 공급하면서 온도를 400℃ 까지 서서히 높여 발생되는 가스를 분석하였다. 이 때 사용된 가스분석기는 고농도까지 측정할 수 있는 질량분석기를 사용하였다.

플라즈마 실험에서는 실험 조건으로 혼합된 가스를 플라즈마 반응기를 통과시키면서 장치의 작동전·후의 가스 농도 변화를 측정 분석하였다. 주요 실험 내용은 펄스의 전압, 산소 농도, 첨가제의 종류 및 사용량 등이다.

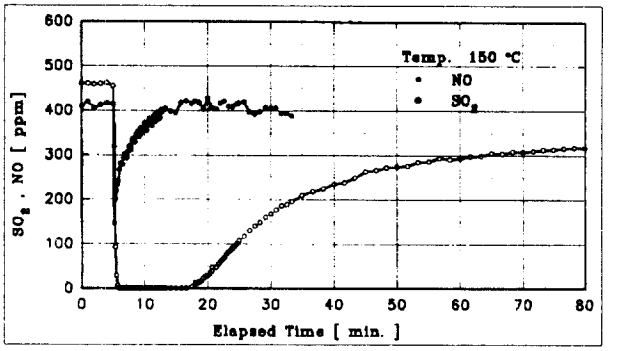
4. 결과 및 토론

1) 활성탄소에 의한 처리 실험

이 실험에서는 활성탄소에 의한 SO_2 가스와 NO 가스의 흡·탈착 특성의 차이를 이용하여 두 가스를 분리 처리하는 실험을 실시하였다. 첫 실험에서는 흡착 온도를 조절함으로써 SO_2와 NO의 혼합 가스로부터 각 가스를 선택적으로 흡착시키는 결과를 얻었으며, 둘째 실험에서는 두 가스를 동시에 흡착시킨 후 탈착 온도를 조절하여 SO_2와 NO를 분리 탈착시킴으로써 농축된 SO_2 가스와 NO 가스를 생산하는 결과를 얻었다.

[그림 1] 은 초기의 SO_2 농도 460 ppm, NO 농도 415 ppm 인 혼합 가스를 활성탄소로 충진되고 약 150℃로 유지되는 흡착탑을 통과시켰을 때 흡착탑 후단에서의 농도 변화를 예로 보인 것이다. 경과 시간 약 5 분 정도에서 혼합 가스를 반응기를 통과시키자 두 가스의 농도가 동시에 급격히 감소하였음을 볼 수 있다. SO_2의 경우는 약 13 분경 파과가 시작되었고 그 후에도 흡착이 지속되었음을 볼 수 있다. 그러나 NO의 경우는 즉시 초기 농도로 되돌아갔으며, 이는 NO 가스만을 함유한 가스를 같은 조건에서 흡착시켰을 때의 흡착 현상과 다른 결과이다. 이 흡착 실험에서 사용된 활성탄소를 가열하였을 때 탈착되어 나오는 가스중에는 NO의 농도가 매우 낮았고 SO_2 가스는 다량 발생되었다. 이로 보아 특정 조건에서는 NO 는 거의 흡착이 거의 일어나지 않고 SO_2 만 선택적으로 흡착됨을 알 수 있었다.

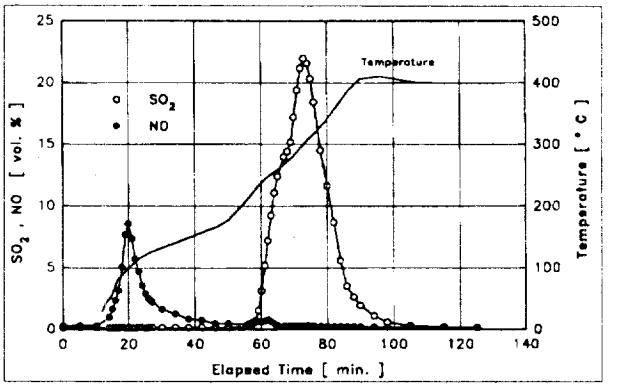
[그림 2] 는 상온에서 SO_2와 NO를 동시에 흡착시켰다가 흡착반응기의 온도를 서서히 약 400℃까지 올렸을 때 탈착되어 나오는 가스중의 SO_2와 NO의 농도 변화를 보인 것이다. 경과 시간 20 분 전후, 즉 흡착탑 내부 온도 100℃ 전후에서 NO 가스가 8 % 이상의 피크를 보이고 있으며, 200℃ 이내에서 완전히 탈착됨을 알 수 있다. SO_2 가스의 경우는 250℃ 정도부터 탈착되기 시작하여 300℃ 정도에서 23% 이상의 피크를 보였으며, 400℃ 정도에서 완전히 탈착되었음을 알 수 있다.



[그림 1] 활성타소에 의한 SO_2, NO의 흡착시 농도변화

2) 저온 플라즈마에 의한 처리 실험

이 실험에서는 SO_2와 NO를 플라즈마 반응기내에서 분해 또는 산화시켜 처리하는 실험과 제 3 의 물질 첨가제에 의한 처리 실험 등을 실시하였다.



[그림 2] 가열 탈착시의 SO_2, NO의 농도변화

플라즈마에 의한 SO_2 와

NO의 직접 분해에서는 플라즈마의 강도, 산소의 함량, 가스의 반응기 체류시간 등의 영향을 받았다. 메탄가스의 첨가에 의한 NO의 산화 반응의 촉진, 암모니아의 첨가에 의한 SO_2, NO의 제거율 증가 등의 결과를 얻었다. < 표 1 >은 기초 실험의 대표적인 실험 조건 및 결과를 모은 것이며, 그 결과를 간략히 요약하면 다음과 같다.

(1) NO의 경우는 분해가 매우 잘 되나 SO_2의 경우는 분해율이 매우 낮았으며, 펄스 전압이 높을 수록 분해율은 증가하였다. 산소가 전혀 없는 경우는 NO는 분해율이 100%에 가까웠으나 SO_2 는 40% 이하로 매우 낮았다.

(2) 혼합가스중에 산소 함량이 높을 수록 분해 효과가 크게 떨어졌으며, NO_2의 생성이 크게 증가하였다.

(3) 가스의 체류 시간이 짧을 수록 분해 효과가 떨어졌다.

(4) 산소를 함유한 혼합 가스에 메탄가스를 공급해 줌으로서 NO의 산화 반응이 급격히 촉진되었다. 메탄가스를 1.7% 정도 주입한 경우 NO 는 100% NO_2 로 전환되었다. SO_2 의 경우도 다른 경우에 비하여 크게 감소하였으나 산화에 의한 감소인지는 확인되지 않았다.

(5) 암모니아를 약 0.6% 첨가한 경우 NO는 100% 제거되고 NO_2 도 생성되지 않았다. 또한 SO_2의 경우도 다른 어떤 경우보다 제거율이 80% 이상으로 높았다.

< 표 1 > 플라즈마에 의한 SOx, NOx 처리 실험 결과

실험 번호	특수 조건			반응전 농도(ppm)			반응후 농도(ppm)		
	펄스전압	첨가가스	가스유량	SO_2	NO	NO_2	SO_2	NO	NO_2
1	5 kV	-	3.0 ℓ/min.	494	251	3	478	43	6
2	10 kV	-		485	251	2	325	0.5	1.7
3		O_2 2.5%		470	284	0	415	51	40
4	15 kV			470	284	0	384	34	34
5	10 kV	CH4 0.73%		483	309	0	420	3	0
6		O_2 2.5%, CH_4 0.73%		496	294	0	303	30	173
7		O_2 2.5%, CH_4 1.78%		496	294	0	305	0	288
8		-	6.0 ℓ/min.	475	264	0	368	2	2
9		O_2 2.5 %		476	257	0	447	82	32
10		O_2 2.5%, CH_4 2.35%		468	254	0	181	17	178
11		-		497	276	0	410	2	3
12		NH_3 0.63%		496	277	0	93	0	0

참고문헌

1. PNC산업 시리즈, "배연탈황·탈초장치의 현황", (주)프로젝트뉴스사, 일본(1990)
2. 신대현, 이형근, 김성수, 김춘호, "연소가스중의 대기오염 물질 저감 기술 개발 (I)", 한국에너지기술연구소 보고서 KIER-946201(1995)
3. McTaggart F. K. "Plasma Chemistry in Electrical Discharges", Elsevier Publishing Co.(1967)
4. Smith J. M. and Van Ness, "Chemical Engineering Thermodynamics", McGraw-Hill, USA(1987)