

금속파티클-Al₂O₃ Barrier 반응기의 NO_x 제거에 미치는 유전체 영향

Effect of Dielectrics on NO_x Removal of Metal Particle-Al₂O₃ Barrier Reactor

박재윤*, 김종석**, 고희석*, 김형만***, 배명환****

(J. Y. Park*, J. S. Kim**, H. S. Goh*, H. M. Kim***, and M. H. Bee****)

Abstract

In this paper, we made four types of metal particle-Al₂O₃ barrier reactors with and without dielectric of BaTiO₃ or TiO₂ between metal particle and Al₂O₃ barrier to investigate NO_x removal characteristic and the effect of dielectric on NO_x removal. And NO_x removal rate is measured when sludge pellets are put at down stream of plasma reactor. NO_x removal rate in the reactor with Al₂O₃ barrier is much better than that in the reactor without Al₂O₃ barrier. NO_x removal rate is not so good in metal particle-Al₂O₃ barrier reactor with BaTiO₃ between metal particle and Al₂O₃ barrier, however, NO_x removal rate is about 40% in metal particle-Al₂O₃ barrier reactor with TiO₂. The most of NO is conversed to NO₂ in these kind of reactor. When sludge pellets are put at down stream of plasma reactor, NO_x removal rate is greatly improved up to 90%. It indicates that sludge pellets have great effect on the NO₂ removal and the improvement of NO_x removal rate, however, dielectric materials between metal particle and Al₂O₃ barrier have not effect. Organic materials included in sludge may react with NO₂ and ozone so that NO_x removal rate is greatly improved.

Key Words : Non-thermal plasma, De-NO_x, Sludge pellets, BaTiO₃ pellets, Dielectrics

1. 서론

오늘날 인간이 만든 환경파괴의 문제점이 지구 곳곳에서 나타나기 시작하였고, 그 파괴의 속도가 급속하게 증가하고 있다. 또한 피해규모도 크게 증가하는 추세에 있다. 화력발전소, 보일러, 제철소,

소각로 및 디젤엔진 등과 같은 화석연료를 사용하는 산업설비에서 배출되는 연소가스는 질소산화물(NO_x)과 황산화물(SO_x)이 다량 함유되어 있으며, 매년 그 배출량이 증가하고 있다. 질소산화물은 연소과정의 고온에 의해 공기중의 질소(N₂)와 산소(O₂)가 반응하여 생성되고, 배기가스의 약 95% 정도가 NO_x이며 반응성이 낮기 때문에 제거가 상당히 어렵다[1]. NO_x는 대기로 배출되어 대기중의 O₃, O₂, 수분 등에 의하여 NO₂, NO₃, N₂O₄, N₂O₅ 등으로 산화되지만 대부분은 NO₂이다. 이들은 공기 중에서 에어로졸 상태가 되어 산성비의 원인이 된다. 이러한 대기오염물질의 동시제거를 위해 플라즈마를 이용한 많은 연구가 진행되어 지고 있다

* : 경남대학교 전기·전자공학부 교수

(경남 마산시 월영동 449번지,

Fax : 055-249-2839

Corresponding Author : jypark@kyungnam.ac.kr)

** : 경남대학교 전기공학부

*** : 인제대학교 기계공학부

**** : 경상대학교 기계항공공학부

2002년 9월 30일 접수, 2002년 11월 11일 1차 심사완료,

2002년 12월 6일 최종 심사완료.

[2]. 비열플라즈마(Non-thermal plasma) 기술에 의한 연소가스의 처리 방법에는 전자빔 조사(Electron beam irradiation)[3]에 의한 것과 전기적인 방전에 의한 것이 있다[4]. 전자빔 조사에 의한 탈질(de-NO_x), 탈황(de-SO_x)법은 1980년 일본의 Kawamura[5]등에 의해 제안된 이래 상용화되어 실제 시스템에 사용되고 있다. 전자빔 조사법은 X선의 발생을 동반하기 때문에 이에 대한 대책이 필요하고 가속장치 등에 높은 설비비가 소요되는 문제점이 있다. 이러한 단점을 개선하기 위하여 전기적 기체방전현상을 이용한 방전 플라즈마법이 제안되었고 이들 방법에는 코로나 방전(Corona discharge)[6], 부분 방전(Partial discharge in ferroelectric pellet layer)[7], 펄스스트리머 방전(Pulse streamer discharge)[8][9], 연면방전(Surface discharge) 및 무성방전(Silent discharge)[10]등이 있으며, 이러한 방법은 전자빔에 의한 방법보다는 효율이 낮은 것으로 알려져 있으나, 소용량으로 제작하기 용이하고 최근 펄스기술발전으로 인하여 상당히 효율이 개선되고 있다.

본 연구에서는 NO_x 제거용 금속파티클-Al₂O₃ barrier 플라즈마 반응기를 제작하고 그 반응기의 내부에 주입되는 유전체의 종류에 따른 NO_x 제거 특성을 측정하였다. 또한 정수장에서 채취한 슬러지를 플라즈마 반응기의 후단에 주입한 경우의 NO_x 제거특성을 측정하고 슬러지의 NO_x 제거 메커니즘을 분석하였다.

2. 실험

2.1 실험장치

본 실험에 사용된 실험장치의 전체 구성도를 그림 1에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 실험장치에는 교류 고전압을 공급할 수 있는 네온트랜스, 유입되는 가스의 유량을 조절할 수 있는 MFC(Mass Flow Controller), 넓은 영역의 고밀도 비열 플라즈마를 발생시키는 금속파티클-Al₂O₃ barrier 플라즈마 반응기, 전압, 전류 그리고 전력을 측정하기 위한 측정장치, 혼합가스중의 NO, NO₂ 농도를 분석하는 초정밀 연소가스 분석장치(Greenline NK2, Eurotron / Italy) 등으로 구성되어 있다.

그림 1. 실험장치 개략도.

Fig. 1. Schematic diagram of the experiment equipment.

그림 2. 금속파티클-Al₂O₃ barrier 반응기.

Fig. 2. Metal particle-Al₂O₃ barrier reactor.

2.2 금속파티클-Al₂O₃ barrier 플라즈마 반응기

본 실험에는 금속파티클-Al₂O₃ barrier 플라즈마 반응기를 제작하였고 그 구조를 그림 2에 나타내었다. 그리고 금속파티클과 Al₂O₃ barrier 사이에

충진된 유전체의 종류에 따라 그림1과 같이 4가지 유형의 플라즈마 반응기를 사용하였다. 즉 금속파티클-Al₂O₃ barrier형, 금속파티클과 Al₂O₃ barrier 사이에 TiO₂, BaTiO₃를 충진한 반응기, 그리고 위의 반응기의 후단에 슬러지를 충진한 반응기 등이 있다.

2.3 실험방법

플라즈마 반응기에 인가되는 전압은 네온트랜스를 사용하여 주파수가 60 Hz인 교류 고전압을 인가하였고, 인가되는 전압의 크기는 네온트랜스의 입력전압을 조절하여 0-18 kV까지 변화시킬 수 있다. 실험을 위한 NO가스는 실험목적에 따라 MFC를 사용하여 농도가 2000ppm인 NO가스를 공기로 희석하여 NO의 초기농도를 100 ppm으로 만들고 Gas Mixing Chamber를 통과하여 반응기에 주입된다. 총 혼합가스의 유량은 5 l/min로 일정하게 유지하였다. 실험 전·후의 NO 및 NO₂가스의 농도는 초정밀 가스분석기를 사용하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 NO_x 제거 특성

반응기에 주입된 NO의 분해를 향상시키기 위해서는 강한 전계집중을 동반한 넓고 균일한 플라즈마가 형성되어야 한다. 전형적인 연면방전 메커니즘을 바탕으로 방전에너지를 증가시켜 도전성이 높은 방전 전로를 형성시키기 위해 그림 2에서 나타난 것과 같이 고전압인가 전극과 접지전극의 barrier인 Al₂O₃ 고체 유전체 사이에 금속파티클을 배치시킴으로써 저전력으로 고밀도 플라즈마가 형성되도록 하였다. 그림 3은 유전체가 없는 금속파티클 반응기에서 인가전압에 따른 NO 및 NO₂의 농도 변화를 나타낸 것이다. 지금까지의 많은 연구에서 나타난 것과 같이 NO는 NO₂로 거의 산화되는 것으로 나타났다. 이는 주입된 혼합가스 중 산소가 플라즈마 영역에서 오존 및 불안정한 라디칼 상태로 되어 NO와 반응하여 NO₂가 생성되는 것으로 알려져 있다. 금속파티클-Al₂O₃ barrier형은 주입된 공기와 NO 분해를 통한 활성종 형성에는 우수하였지만 다량의 NO₂생성으로 NO_x제거에는 효과가 없는 것으로 나타났다.

그림 4는 금속파티클-Al₂O₃ barrier 반응기의 후

단부에 슬러지를 충진한 경우와 Al₂O₃ barrier가 없는 금속파티클 반응기 후단부에 슬러지가 충진된 경우의 NO_x제거율을 나타낸 것이다.

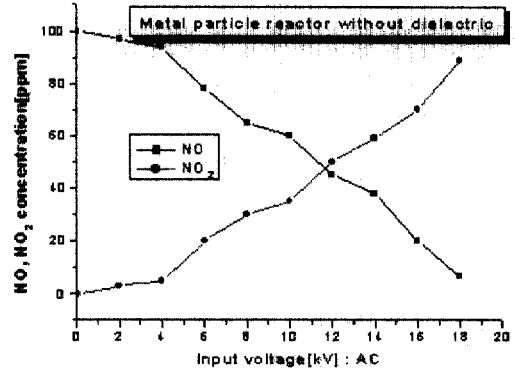


그림 3. 인가전압에 따른 NO, NO₂농도.

Fig. 3. NO, NO₂ concentration versus applied voltage.

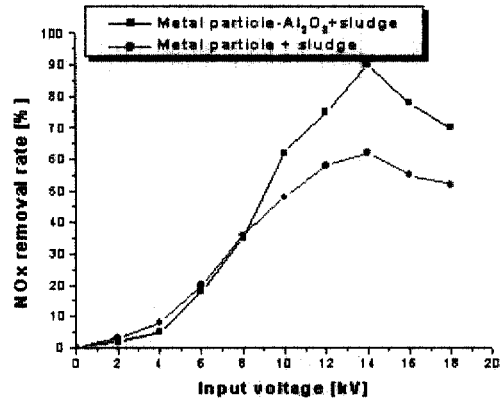


그림 4. 인가전압에 따른 NO_x 제거율.

Fig. 4. NO_x removal rate versus applied voltage.

그림 4에서 알 수 있듯이 Al₂O₃ barrier가 없이 금속파티클과 슬러지로 구성된 경우 약 60%정도의 NO_x제거율을 나타냈지만 금속파티클-Al₂O₃ barrier 반응기 후단에 슬러지를 충진한 경우는 제거율이 90%로 더욱 높은 제거율을 나타냈다. 금속파티클-Al₂O₃ barrier 의해 넓고 균일한 플라즈마가 발생되고 주입된 공기와 NO 분해를 통해 활성종 형성되어 NO가 NO₂로 산화되고 이 NO₂가 슬러지에서 흡착되거나 혹은 화학반응 하여 NO_x 제

거울을 높인 것으로 사료된다. 인가전압이 14kV까지는 NOx 제거율이 증가하였지만 강한 아크성 스트리머가 발생하는 16kV 이상에서는 NOx 제거율이 오히려 감소됨을 알 수 있었다. 아크가 발생되면 방전의 채널이 협소하게 되고 플라즈마의 영역이 오히려 감소하여 NOx 제거율이 낮아지는 것으로 사료된다. 또한 금속파티클-Al₂O₃ barrier 반응기없이 슬러지 단독으로 존재시는 약 15% 정도로 매우 낮은 제거율을 보였다[11].

3.2 유전체 영향

그림 5는 금속파티클과 Al₂O₃ barrier 사이에 강 유전체인 BaTiO₃와 TiO₂를 각각 충전한 반응기에서의 NO제거 특성과 다른 반응기의 NO제거 특성을 나타낸 것이고, 그림 6은 NO₂ 생성량을 나타낸 것이다.

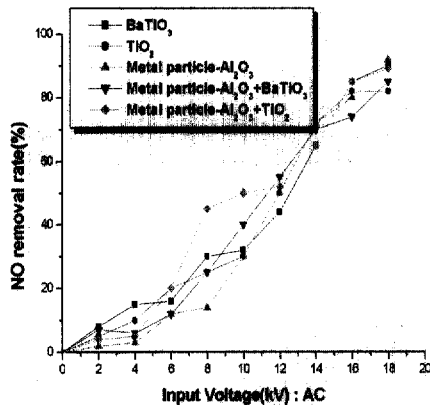


그림 5. 인가전압에 따른 NO 제거율.
Fig. 5. NO removal rate versus applied voltage.

그림 5에서 보는 바와 같이 모든 형태의 반응기에서 전압 상승과 함께 NO 제거율이 증가되며 반응기에 따른 차이는 크지 않은 것으로 나타났다. 강 유전체 세라믹 펠렛(pellet)으로 된 충전층의 양측에 전기장을 가하면 쌍극자모멘트가 생겨 전기편극이 발생된다. 이러한 전기 편극 현상으로 유전체들의 접촉부위에서 강한 전계집중이 발생되어 부분방전이 시작되고 방전영역이 반응기 전체로 확대된다. 이 방전영역에 NO가 주입되면 NO₂등으로 산화된다. 그림 6에서 인가전압이 상승함에 따라 NO₂의 생성량이 증가한다. 이는 주입된 산소가 플라즈마 영역에서 오존이나 활성산소 라디칼이 되

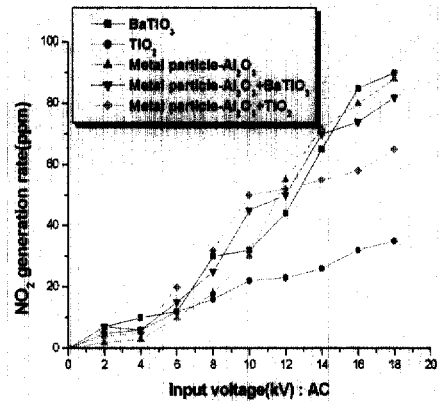


그림 6. 인가전압에 따른 NO₂ 생성.
Fig. 6. NO₂ generation versus applied voltage.

어 NO와 산화 반응이 일어나 NO₂로 되는 것으로 사료된다. 또한 광촉매 특성이 우수한 TiO₂가 충전된 경우 NO₂ 생성율이 현저히 감소되어 NOx 제거율이 약 60%로 나타났다. 그러나 Al₂O₃ barrier의 유무와 금속파티클과 Al₂O₃ barrier의 사이에 BaTiO₃의 존재 유무는 NO₂생성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

그림 7은 사용된 여러 가지 형태의 반응기 후단에 정수장 슬러지를 충전한 경우의 NOx 제거율을 나타낸 것이다. 그림에서 모든 형태의 반응기에서 전압의 증가에 따라 NOx 제거율이 증가하고 14kV이상에서는 포화하는 경향이 있지만 반응기의 형태에 따른 영향은 크지 않음을 알 수 있다. 유전체는 전계를 집중시켜 균일한 플라즈마를 발생시키고, 이 영역에 주입된 공기를 분해하여 오존, 활성산소와 같은 활성종을 생성시킨다. 생성된 활성종들은 NO를 NO₂로 산화시키거나 후단에 충전되어 있는 슬러지 중의 금속성분 혹은 유기화합물과 반응하여 금속산화물 혹은 유기산화물로 변화시키는 것으로 사료된다. 또한 금속파티클-Al₂O₃ barrier 사이에 유전체가 충전되지 않은 금속파티클-Al₂O₃ barrier 반응기에서 NOx 제거율은 다른 유전체가 채워진 형태의 다른 반응기와 NOx 제거 특성에서 별 차이가 없는 것으로 나타났다. 따라서 슬러지를 반응기 후단에 채운 경우 슬러지가 주로 NO 제거에 중요한 역할을 하는 것으로 나타났으며 금속파티클-Al₂O₃ barrier 사이에 충전된 유전체는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 강 유전체 세라믹 펠렛을 이용한 packed-bed형 플라

즈마는 가스 통로 전체를 플라즈마화 할 수 있는 장점이 있으나 유전체가 가스흐름을 막아 풍속에 대한 압력손실이 발생하는 것이 큰 단점이 있다. 그러므로 강유전체 세라믹 펠렛의 이용이 필요치 않은 금속파티클-Al₂O₃ barrier 반응기가 이러한 단점을 최소화시킬 수 있을 것으로 사료된다.

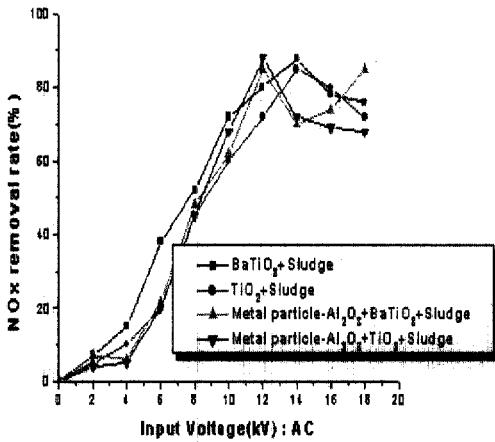


그림 7. 인가전압에 따른 NOx 제거율.
Fig. 7. NOx removal rate versus applied voltage.

3.3 오존의 영향

그림 8은 슬러지의 NO₂ 제거에 미치는 오존의 영향을 측정하기 위하여 오존의 유·무에 대하여 반응시간 변화에 따른 NO 및 NO₂의 농도변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 오존이 없는 경우 초기에는 NO₂가 감소하지만 NO가 다량 발생하는 것으로 보아 NO₂가 NO로 환원되는 것을 알 수 있다. 그러나 시간이 경과함에 따라 NO₂는 증가하여 600분 이후에는 거의 제거되지 않는 것을 알 수 있다. 그러나 오존이 함께 충전된 경우는 NO와 NO₂는 거의 제거되고 시간 경과에 따라서도 크게 변화되지 않는 것을 볼 수 있다. 따라서 오존은 슬러지의 NO₂의 제거반응에 큰 역할을 하는 것을 나타내고 있다.

그림 9는 슬러지 중의 유기물의 영향을 측정하기 위하여 슬러지를 600℃에서 열처리한 것과 열처리하지 않은 슬러지를 사용하여 실험을 하였다. 600℃에서 열처리한 슬러지를 사용한 경우 NO₂는 거의 제거되지 않았다. 그러나 열처리하지 않은 슬러지를 사용한 경우에는 NO₂가 거의 제거되는 것을 볼 수 있다. 이는 슬러지 중의 유기화합물이 NO₂ 제거에 중요한 역할을 하는 것을 알 수 있다.

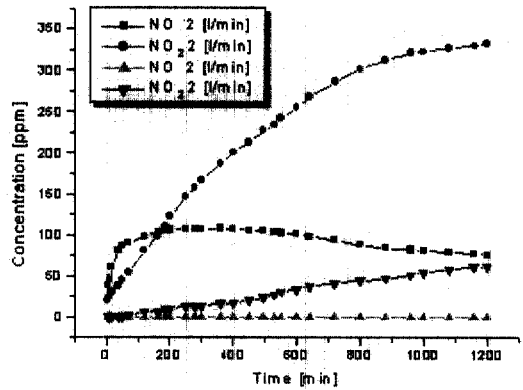


그림 8. NO_x 제거에 미치는 오존의 영향.
(삼각형, 역삼각형 : 오존 증가)

Fig. 8. Effect of ozone on NO_x removal.

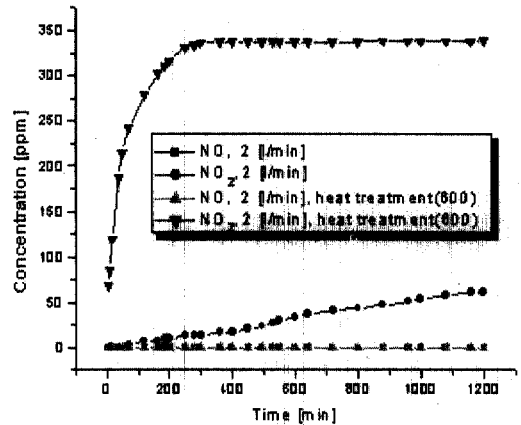


그림 9. NO_x 제거에 미치는 슬러지의 열처리 영향.
Fig. 9. Effect of heating temperature on NO_x removal.

4. 결론

금속파티클-Al₂O₃ barrier 반응기를 제작하고, 제작된 4가지 유형의 반응기에서 NO_x 제거특성 및 NO_x 제거에 미치는 유전체의 영향을 측정한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 금속파티클-Al₂O₃ barrier를 사용한 경우는 NO가 거의 NO₂로 산화되었고, 금속파티클-Al₂O₃ barrier 반응기 후단에 슬러지를 충전한 반응기에서는 제거율이 90% 이상 증가되었다.
2. 금속파티클-Al₂O₃ barrier 반응기에서 금속파티클과

Al₂O₃ barrier 사이에 TiO₂, BaTiO₃ 등의 유전체를 증진한 경우에서 TiO₂를 증진한 경우가 NO_x 제거율이 가장 높은 것으로 나타났으나 이들 반응기의 후단에 슬러지를 증진하면 NO_x 제거율이 더욱 크게 증가하며 반응기의 종류에 따른 차이는 크지 않았다.

3. 플라즈마에 의해 NO가 NO₂로 산화되고 이 NO₂가 이때 발생된 오존과 함께 슬러지 중의 유기물과 반응하여 감소됨으로써 NO_x 제거율이 더욱 크게 증가된 것으로 사료된다.
4. 슬러지를 600℃에서 열처리하여 유기물을 제거하 NO₂제거가 현저히 감소하므로 슬러지중에 존재하는 유기화합물이 NO₂ 제거에 중요한 역할을 하는 것으로 사료된다.

감사의 글

본 논문은 2000년도 한국과학재단의 목적기초연구비 (과제번호:2000-2-30400-010-3)에 의하여 지원되었음.

참고 문헌

- [1] 장철현, 신남철, "유해가스 처리공학", 동화기술, 1995.
- [2] A. Chakrabarti, "Gas cleaning with semi-wet type plasma reactor", IEEE transactions on industry application., Vol. 31, No. 3, p. 500, 1994.
- [3] S. Pekarek, "Generation of electron beam for technological processes", Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control Part A, Springer-Verlag Pub. Co., p. 345, 1993.
- [4] 박재윤, "코로나 방전 시스템을 이용한 연소가스중의 NO_x, SO₂제거", 전기전자재료학회 논문지, 10권, 8호, p. 830, 1997.
- [5] K. Kawamura, "Electron beam dry flue gas treatment process", Environ. Sci. & Tech., 14, p. 288, 1980.
- [6] 清水一男 外1人, "濕式プラズマガス處理", 放電プラズマによるガス狀 環境汚 染物質の處理技術に關する總合的研究, p. 69, 1994.
- [7] Akira Mizuno, "Ac energized ferroelectric

pellet bed gas cleaner", IEEE Trans. on IAS, Vol. 28, No. 3, p. 535, 1992.

- [8] Kazuo Shimizu, "Effect of water on NO_x removal using pulsed discharge plasma", 靜電氣學會講演論文集, p. 355, 1993.
- [9] 고희석, 박재윤, 김진호, "펄스 스트리머 방전을 이용한 NO_x 제거", 전기전자재료학회논문지, 10권, 8호, p. 807, 1997.
- [10] J. S. Chang et al, "The effect of ammonia mixing concentration on the reduction of NO_x in a combustion flue gas by superimposing surface/silent discharge plasma reactor", 放電プラズマによるガス狀 環境汚染物質の處理技術に關する總合的研究, p. 59, 1994.
- [11] 박재윤, 송원섭, 고희석, 박상현, "BaTiO₃-슬러지 Packed-bed형 반응기에서 NO_x제거에 미치는 슬러지의 영향", 전기전자재료학회논문지, 14권, 10호, p. 861, 2001.