

금속파티클-Al₂O₃ hybrid 반응기의 NO_x 제거에 미치는 유전체 영향

Effect of dielectrics on NO_x removal of Metal particle-Al₂O₃ hybrid type reactor

김종석*, 박재윤*, 정장근*, 김태용*, 고희석*, 김형만*

(J. S. Kim*, J. Y. Park*, J. G. Jung*, T. Y. Kim*, H. S. Goh*, H. M. Kim*)

Abstract

In this paper, we made different types of non-thermal plasma reactors such as Metal-particle reactor with Al₂O₃ to measure NO_x removal characteristic and the dielectric effect for NO_x removal. NO_x removal rate is not so good when we use just dielectric of Al₂O₃ at the Metal-particle reactor, also we just put sludge pellets(100%) without Metal-particle reactor with Al₂O₃ and dielectric such as TiO₂, BaTiO₃ to measure the effect of sludge for NO_x removal so that NO_x removal rate is almost the same. However NO_x removal rate is more than 90% in case of the reactor of composition shape used both dielectric of Al₂O₃ and sludge pellets at the same time. In case of the shape of plasma reactor with dielectric, the Metal-particle reactor with Al₂O₃, and the metal-particle reactor with both Al₂O₃ and dielectric such as TiO₂, BaTiO₃ at the same time, they are almost the same effect for NO_x removal, so we made MNPR(Metal-particle Non-thermal Plasma Reactor with Al₂O₃) to reduce these kinds of demerits. Finally, we think MNPR should be much better than other reactors for NO_x removal.

Key Words : Non-thermal plasma, Sludge pellets, BaTiO₃ pellets, dielectrics

1. 서론¹⁾

환경파괴의 문제점이 지구 곳곳에서 나타나기 시작하였고, 그 파괴의 속도가 급속하게 증가하고 있으며, 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 대기중으로 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. 비열플라즈마(Non-thermal plasma) 기술에 의한 연소가스처리 방법에는 전자빔 조사(Electron beam

* : 경남대학교 전기공학과
(경남 마산시 월영동 449번지)
Fax : 055-249-2632
E-mail : jypark@kyungnam.ac.kr
** : 인제대학교

irradiation)[2]에 의한 것과 전기적인 방전에 의한 것이 있다. 전자빔 조사에 의한 탈질(de-NO_x), 탈황(de-SO_x)법은 1980년 일본의 Kawamura[3]등에 의해 제안된 이래 상용화되어 실제 시스템에 사용되고 있다. 전자빔법은 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)[4], 부분 방전(Partial discharge in ferroelectric pellet layer)[5], 펄스 스트리머 방전(Pulse streamer discharge)[6][7], 연면방전(Surface discharge) 및 무성방전(Silent discharge)[8]등이 있으며, 이러한 방법은 전자빔에 의한 방법보다는 효율이 낮은 것으로 알려져 있으나, 소용량으로 제작하기 용이하고 최근 펄스기술발전으로 인하여 상당한 효율 개선을 보이고 있다. 본 논문에서는 NO_x 제거용 저온 비평형 플라즈마 반응기인 4가지 형태의 금속파티클-Al₂O₃ 비열플라즈마 반응기를 제작하였다. 저전력, 고밀도 플라즈마를 형성시킬 수 있는 각각의 반응기를 이용하여 슬러지(Sludge)의 NO_x 제거율을 높였고, NO_x 제거에 미치는 유전체의 영향을 알아보았다.

2. 실험

2.1 실험장치

본 실험에 사용한 실험장치의 구성도를 그림 1에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 실험장치에는 교류전압을 공급할 수 있는 네온트랜스, NO가스의 유량을 조절하는 MFC(Mass Flow Controller), 넓은 영역의 고밀도 비열 플라즈마를 발생시키는 금속파티클 전극형 반응기, 방전 전압을 측정하기 위한 측정기, 혼합가스중의 NO, NO₂ 농도를 분석하는 초정밀 연소가스 분석장치(Greenline NK2, Eurotron / Italy)로 구성되어 있다.

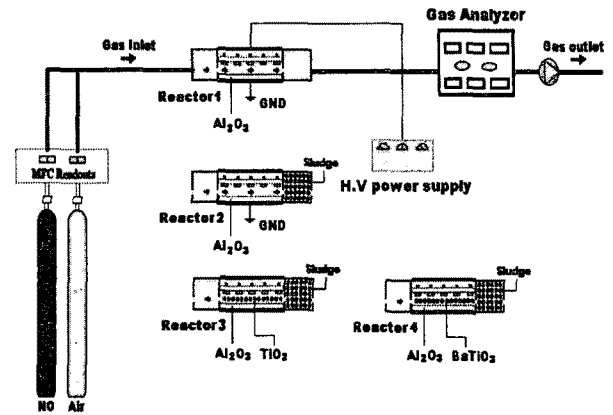


그림 1. 실험장치 개략도

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup

2.2. 금속파티클-Al₂O₃형 플라즈마 반응기

본 실험에는 4가지 형태의 플라즈마 반응기를 사용하였고 그림 2와 같다. 그림에서와 같이 형태 1은 금속파티클-Al₂O₃형, 형태 2는 금속파티클-Al₂O₃형 반응기 후단부에 슬러지를 채운형, 형태 3은 금속파티클-Al₂O₃형에 TiO₂를 채우고 후단부에 슬러지를 채운형, 형태 4는 금속파티클-Al₂O₃형에 BaTiO₃를 채우고 후단부에 슬러지를 채운 형태이다.

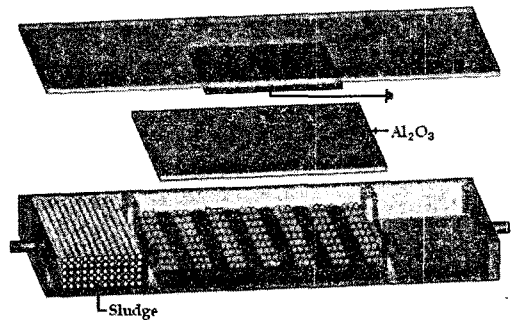


그림 2. 금속파티클-Al₂O₃ hybrid 반응기

Fig. 2. Metal particle-Al₂O₃ hybrid type reactor

2.3 실험방법

플라즈마 반응기에 인가되는 전압은 네온트랜스를 사용하여 주파수가 60 Hz인 AC고전압을 인가하였고, 인가되는 전압의 크기는 네온트랜스의 입력전압을 조절하여 0-18 kV까지 변화시킬 수 있

다. 실험을 위한 NO 초기농도는 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. 실험 결과 및 고찰

3.1 금속파티클-Al₂O₃형의 NO_x 제거 특성

반응기에 주입된 NO의 분해를 위해서는 강한 전계집중을 동반한 넓고 균일한 플라즈마가 형성되어야 한다. 전형적인 연면방전 매커니즘을 바탕으로 방전에너지를 증가시켜 도전성이 높은 방전전로를 형성시키기 위해 그림 1의 형태 1과 같이 금속 파티클을 전압인가 전극과 접지전극 사이에 얇은 Al₂O₃ 고체유전체를 배치시킴으로써 저전력 하에서 고밀도 플라즈마의 형성이 가능하도록 하였다. 이 방전영역에 NO가 주입되면 N과 O로 분해되어 그림 3과 같이 NO는 거의 제거되었지만 NO₂는 반대로 생성됨을 알 수 있다. 이는 주입된 혼합가스 중 산소가 플라즈마 영역에서 오존발생과 더불어 불안정한 라디칼 상태로 되어 NO와 반응하여 NO₂가 생성 되는 것으로 사료된다. 금속파티클-Al₂O₃형태 만으로는 주입된 공기와 NO 분해를 통한 활성종 형성에는 우수하였지만 NO₂생성으로 NO_x제거에는 효과가 없는 것으로 나타났다. 그림 4는 금속파티클-Al₂O₃형 후단부에 슬러지를 배치한 경우와 금속파티클-Al₂O₃가 없이 슬러지만으로 구성된 경우의 NO_x제거율을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 슬러지만으로 구성된 경우 약 15%정도의 NO_x제거율을 나타냈지만 금속파티클-Al₂O₃형 반응기 후단부에 슬러지를 채운 경우가 더욱 높은 제거율을 나타냈다. 이는 금속파티클-Al₂O₃에 의해 넓고 균일한 플라즈마가 형성됨으로써 주입된 공기와 NO 분해를 통해 활성종 형성이 수반되어 NO_x 제거율을 높인 것으로 사료된다. 인가전압 상승시 8~14 kV까지는 NO와 NO₂ 제거율 모두 증가를 나타냈지만 강한 아크성 스트리머가 동반된 16 kV, 18 kV에서는 모두 감소됨을 알 수 있었다. 아크가 발생되지 않은 인가전압 범위에서는 다량의 오존발생과 더불어 활성종들이 많이 형성되지만 16 kV 이상에서는 강한 아크가

동반됨과 동시에 오존 발생이 현저히 줄면서 슬러지와 반응할 수 있는 활성종들이 감소되어 NO_x 제거율이 낮아지는 것으로 사료된다.

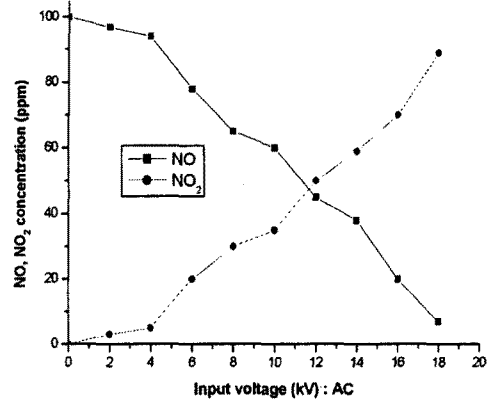


그림 3. 인가전압에 따른 NO, NO₂농도
Fig. 3. NO, NO₂ concentration on applied voltage

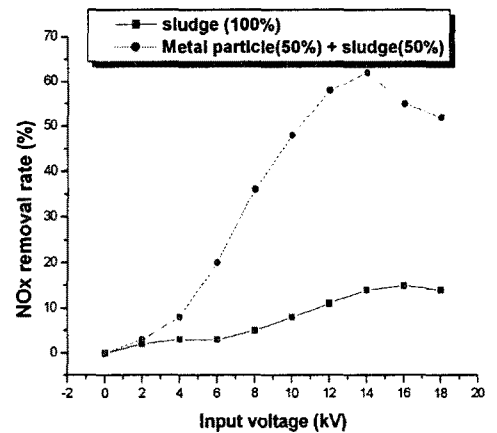


그림 4. 인가전압에 따른 NO_x 제거율
Fig. 4. NO_x removal rate on applied voltage

3.2 유전체영향

그림 5는 플라즈마 반응기에 강유전체인 BaTiO₃와 TiO₂를 각각 채운형태, 순수 금속파티클-Al₂O₃형, 금속파티클-Al₂O₃형에 유전체를 각각 채워 인가전압에 따른 NO 제거량을 나타낸 것이고,

그림 6은 NO₂ 생성량을 나타낸 것이다. 그림 5에서와 같이 모든 형태의 반응기에서 전압 상승과 더불어 NO 제거율이 증가됨을 알 수 있다. 강유전체 세라믹 펠릿(pellet)으로 된 충전층의 양측에 전기장을 가하면 그 영향으로 쌍극자모멘트가 생겨 전기편극이 일어나게 된다. 이러한 전기 편극 현상으로 유전체 접촉부위에서 강한 전계집중이 발생되고 주위에 부분방전이 시작됨으로써 방전영역이 반응기 전체로 확대되어 지고, 이 방전영역에 NO가 주입되면 N과 O로 분해되어 질소와 산소로 환원되어 NO량이 감소되는 것으로 사료된다. 각각의 형태 중에서 순수 금속파티클-Al₂O₃형과 금속파티클-Al₂O₃형에 TiO₂가 채워진 경우가 다소 높았지만 큰 차이는 나타나지 않았다. 그림 6에서와 같이 인가전압 상승과 더불어 NO₂의 생성율이 증가함을 알 수 있다. 이는 주입된 산소가 플라즈마 영역에서 오존이나 활성산소 라디칼이 되어 NO와 산화 반응이 일어나 NO₂로 되는 것으로 사료된다. 또한 광촉매 특성이 우수한 TiO₂가 충전된 경우 NO₂ 생성율이 현저히 감소되어 NO_x 제거율이 매우 높은 것으로 나타났다.

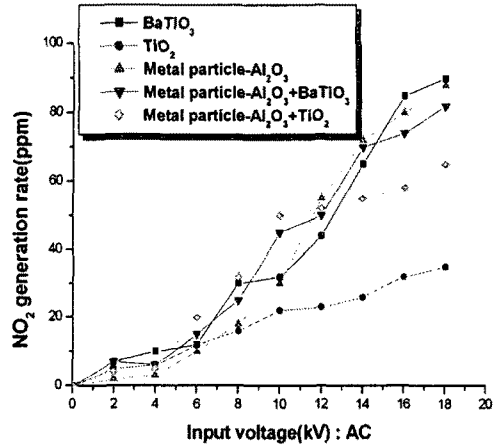


그림 6. 인가전압에 따른 NO₂ 생성
Fig. 6. NO₂ generation on applied voltage

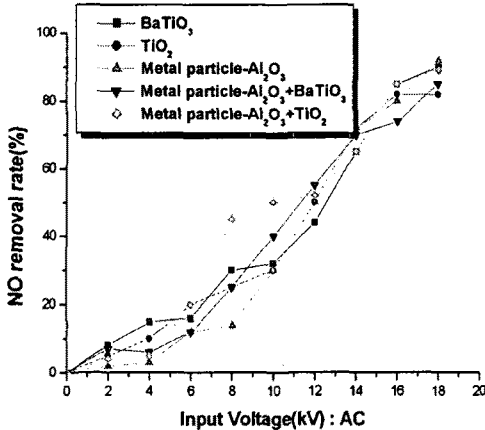


그림 5. 인가전압에 따른 NO 제거율
Fig. 5. NO removal rate on applied voltage

그림 7은 각각의 형태의 반응기 후단부에 슬러지를 채운경우의 NO_x 제거율을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 모든형태의 반응기에서 NO_x 제거율이 증가됨을 알 수 있다. 위의 결과로 알 수 있듯이 NO_x 제거에서의 유전체 역할은 전계집중을 동반한 넓고 균일한 플라즈마를 형성시키는데 있고, 이 영역에 주입된 공기와 NO를 분해하여 오존, 활성산소와 같은 활성종들을 생성시킨다. 생성된 활성종들은 후단에 채워져 있는 슬러지 펠릿층의 금속성분 혹은 유기화합물과 잘 반응 할 수 있도록 하여 금속산화물 혹은 다른 산화물로 변화되기 때문에 NO_x 제거율을 높인 것으로 사료된다. 또한 각각의 경우 모두 강한 아크성 스트리머 형성 시에는 앞의 경우와 같이 오히려 NO_x제거율이 다소 감소함을 알 수 있었다. 유전체가 채워지지 않은 순수 금속파티클-Al₂O₃형 반응기에서의 NO_x 제거율은 다른 형태의 반응기와 비교시 별다른 차이가 없는 것으로 나타났다. 강유전체 세라믹 펠릿을 이용한 부분방전 플라즈마는 가스 통로 전체를 플라즈마화 할 수 있는 장점이 있으나 가스흐름을 막아 통과 풍속에 대한 압력발생을 최소화 시켜야 하는 큰 단점이 있다. 그러므로 강유전체 세라믹 펠릿의 이용이 필요치 않는 금속파티클-Al₂O₃형 반응기가 이러한 단점을 최소화 시킬 수 있을 거라 사료된다.

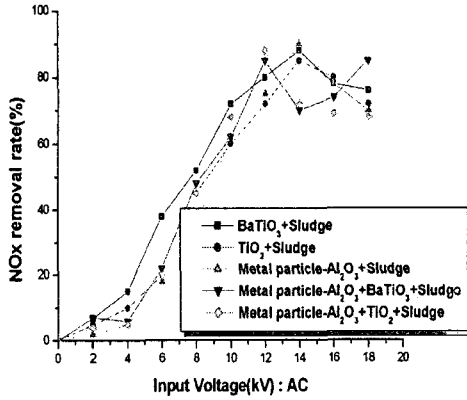


그림 7. 인가전압에 따른 NOx 제거율

Fig. 7. NOx removal rate on applied voltage

4. 결 론

NOx 제거용 저온 비평형 플라즈마 반응기인 4가지 형태의 금속파티클-Al₂O₃ hybrid 반응기를 제작하여 NOx 제거특성 및 NOx 제거에 미치는 유전체의 영향을 측정된 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 금속파티클-Al₂O₃나 유전체만 사용한 경우는 NOx 제거에 별다른 효과가 없었고, 또한 슬러지 100 %인 경우의 제거율도 낮았다. 그러나 금속파티클-Al₂O₃나 유전체와 반응기 후단에 슬러지를 채운 복합 형태에서는 제거율이 90 % 이상 향상되었다.
2. 플라즈마 반응기에 유전체만 채워진 형태, 금속파티클-Al₂O₃형태, 금속파티클-Al₂O₃형에 유전체가 채워진 형태 모두 비슷한 NOx 제거율을 나타냄으로 유전체 세라믹 펠렛의 이용시 발생하는 단점을 최소화 시키기 위해 금속파티클-Al₂O₃ hybrid 비열플라즈마 반응기가 NOx 제거에 더욱 효과적인 것으로 사료된다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] 장철현, 신남철, 유해가스 처리공학, 동화기술 (1995).
- [2] S. Pekarek, J. Rosenkranz, and H. Lonekova, "Generation of electron beam for technological processes", Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control Part A, Springer-Verlag Pub. Co., pp. 34 5~389, 1993.
- [3] K. Kawamura, S. Aoki, H. Kimura, K. Adachi, T. Katayama, K. Kengaku and Y. Sawada, "Electron beam dry flue gas treatment process", Environ. Sci. & Tech., 14, pp. 288~293, 1980.
- [4] 清水一男 外1人, "濕式プラズマガス處理", 放電プラズ마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, pp. 69~78, 1994.
- [5] Akira Mizuno, Yoshifumi Yamazaki, Hiroshito, and Hiroshi Yoshida, "Ac energized ferroelectric pellet bed gas cleaner", IEEE Trans. on IAS, Vol. 28, No. 3, pp. 535~540, 1992.
- [6] Kazuo Shimizu, Hiroyuki Sone, Akira Mizuno, "Effect of water on NOx removal using pulsed discharge plasma", 靜電氣學會講演論文集, pp. 355~358, 1993.
- [7] 고희석, 박재윤, 김건호, "펄스 스트리머 방전을 이용한 NOx 제거", 한국전기전자재료학회, Vol. 10, No.8, pp. 807~812, 1997.
- [8] J. S. Chang et al, "The effect of ammonia mixing concentration on the reduction of NOx in a combustion flue gas by superimposing surface/silent discharge plasma reactor", 放電プラズ마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, pp. 59~68, 1994.