

# Destruction of SO<sub>2</sub> and NO on the Carbon-bed by Microwave

Dong-Sik Kim<sup>1,\*</sup> and Dong-Kyu Lee<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yusong-ku, Taejon 305-343, Korea

<sup>2</sup>Chungbuk National University

\*e-mail: dskim@kier.re.kr

(Received 4 January 2000; accepted 1 June 2000)

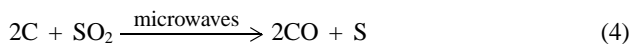
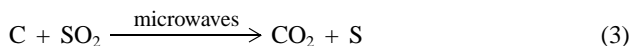
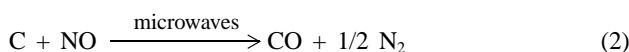
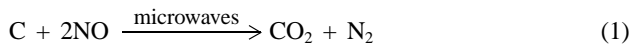
## Abstract

SO<sub>2</sub> and NO gases that come from the flue gases of most of all industrial combustion processes are harmful to everything include person and industrial facilities. For the simplification of the environmental clean-up processes, we studied the decomposition process by microwave. The microwave can destroy molecules into elementary atoms and offers energy to the atoms to react with carbons. Since the microwave is not absorbed into quartz tube and metallic chamber, the air pollution gases can be removed with much lower energy than in the case of conventional methods. We studied the decomposition of SO<sub>2</sub> and NO gases on the carbon beds by microwave. In the microwave field, the gases can be decomposed to form other compounds, such as elementary sulfur, nitrogen, carbon monoxide and carbon dioxide. It was found that CO gas is formed at higher temperature than is CO<sub>2</sub> gas, so it needs to control the bed temperature depend on products that we want to get.

**Keywords :** Microwave, Sulfur dioxide, Nitrogen Monoxide, Decomposition, Combustion

## 1. 서 론

활성탄소물질에 유도된 전자파는 이산화황(SO<sub>2</sub>)이나 질소산화물(NO<sub>x</sub>)을 탄소와 반응할 수 있도록 촉진시키는 특성을 갖는다[1-6]. 이러한 반응은 탄소층의 분위기 온도에 따라 다음과 같이 간단하게 표현할 수 있다.



반응 (1), (2) 및 (3)은 발열반응으로서 낮은 분위기 온도에서 일어나기 쉬우며, 반응 (4)는 보다 높은 온도에서 얻어진다. 또한 반응 (1)과 (2)는 (3)과 (4)보다 높은 반응열을 필요로 한다. 그러므로 NO 분해반응은 탄소층 분위기 온도의 조절에 의해 선택적으로 일어날 수 있는 것이다.

미국 University of Wyoming 및 CHA Corporation에서는 연소배가스로부터 SO<sub>2</sub> 및 NO<sub>x</sub>를 전자파를 이용하여 분해 제거할 수 있는 새로운 공정을 개발하였다[1, 7-9]. 이미 미국 DOE의 재원으로 실험실적 연구는 완료되었으며, 58 HP의 디젤엔진에 적용하기 위한 시스템을 개발하여 시험운전을 마친 상태이다[11, 12]. 이 시스템의 운전 결과로서 배출가스 중의 NO<sub>x</sub> 농도는 1 ppm 정도로 매우 높은 분해율을 나타냈으나, 장치가 디젤엔진에 적용하기에 너무 큰 용적을 차지한다는 것과 도입

가스 온도를 70°C 이하로 낮추어야 하는 등의 단점이 있다. 소형 시스템에 적용하기 위한 이러한 두 가지 단점을 보완하기 위해서는 현재 시도하고 있는 흡착과 전자파를 이용하여 재생하는 공정을 개선하기 위한 연구가 요구되어 진다.

만약, 무연탄과 같은 값싼 탄소성 물질이 전자파 유도반응에 이용될 수 있다면, 연소배가스는 냉각시킬 필요가 없어지며, 나아가 장치의 소형화도 가능해 질 것으로 판단된다. 그러므로 이 연구의 주 목적은 전자파장 내에서 흡착공정 없이 탄소성 물질인 char 및 무연탄을 이용하여 연소배가스 중의 SO<sub>2</sub> 및 NO<sub>x</sub>를 분해하는 공정에 대한 기술적 타당성을 검토하는 것으로 가스 유속, 전자파 출력 및 시료가스 내 산소 농도를 변수로 실험을 실시하였다. 특히, 연소배가스 중의 높은 산소 농도가 이러한 가스들의 분해반응에 어떠한 영향을 미치는가에 대해 실험적으로 검토하였다.

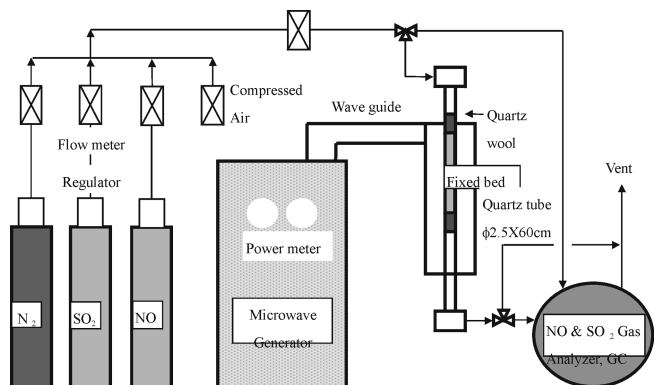


Fig. 1. Microwave experimental apparatus.

Table 1. Physical properties of Char and Anthracite

	FMC Char	Korean Anthracite
Fixed carbon (%)	89.0	74.5
Ash (%)	7.9	20.9
Volatile matters (%)	3.1	4.6
Surface area (m <sup>2</sup> /g)	57.3	0.5
Apparent density	0.6	1.1

## 2. 실험

실험장치는 Fig. 1에 나타난 바와 같으며, 전자파 발생시스템은 미국 Cober사의 model S6F로서 2450 MHz의 고정된 주파수에 출력은 0에서 6 kW까지 가변적으로 되어 있다. 석영 반응기내 coal-bed에 의한 부하 임피던스는 시스템에 부착되어 있는 three-bolt tuner로 반향출력이 최소가 되도록 조절할 수 있다. 양 방향 출력을 측정하기 위해 두 대의 power meter가 60 dB directional coupler에 연결되어 있다. Coal-bed가 가열됨에 따라 유전력이 바뀌며, 그로 인해 임피던스 또한 시간에 따라 바뀌게 된다. Tuner는 이를 보정하기 위해 연결되어 있다.

직경 2.54 cm의 석영반응기는 수직으로 연결된 3.4×7.2 cm 도파관내에 설치되어 있다. 이는 전자파가 석영관을 통하여 coal-bed 내부로 잘 복사되기 위한 구조이다. 산소를 제외한 모든 표준가스는 가스실린더로부터 정압기, 밸브 및 유량계를 통과하여 반응기로 유입된다. 산소는 압축공기에 의해 공급된다. 유입 및 배출되는 NO가스와 SO<sub>2</sub>가스의 농도는 각각의 농도계에 의해 측정된다. 또한 GC를 이용하여 반응 후 배출되는 가스중의 CO 및 CO<sub>2</sub> 농도를 측정했다.

미국 FMC Coke사의 Char와 한국산 무연탄이 반응을 위한 탄소원 및 전자파 흡수체로서 사용되었다. 한국산 무연탄은 다른 것과 비교할 때 현저히 회분 성분을 많이 포함하고 있는 반면, 전자파를 잘 흡수하는 독특한 성질을 갖는다. Char의 원료인 sub-bituminous coal은 전자파를 흡수하지 않으나, 일단 char로 전환된 후에는 잘 흡수하는 특성을 갖는다. Char와 무연탄 시료는 10-20 mesh 크기로 선별한 후 가소시키는데, Table 1에 그 물리적 특성을 나타냈다.

2.54 cm의 석영관에 29.3 g의 char 혹은 50 g의 무연탄을 충전시켰는데, 그 높이는 15 cm이다. 실험에 앞서 carbon-bed는 N<sub>2</sub>가스 존재하에 300 W의 전자파를 사용하여 30 min간 탈휘 발화시켰다. 가스 유속에 따른 영향을 측정하기 위한 실험 외에 일반적인 실험에서 가스 흐름은 2.83 l/min를 유지했다. 이 유량에서의 관 내 유속은 9.3 cm/sec, 체류시간은 1.6 sec가 된다. 가스는 bed의 유동화를 막기 위해 상부에서 하부로 주입시켰다.

## 3. 결과 및 고찰

우선, NO와 SO<sub>2</sub> 가스를 개별적으로 분해하는 실험을 가스 유속 및 전자파 출력변화에 대해 실시한 후 혼합가스에 대한

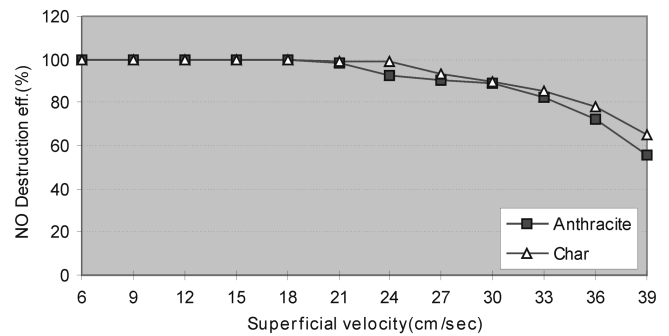


Fig. 2. Effect of superficial gas velocity on NO destruction.

분해실험을 실시하였는데, 연소시 과잉공기중에 함유되어 있는 미반응의 산소가 가스 분해에 미치는 영향에 대해서도 검토했다.

### 3.1. NO 분해

#### 3.1.1. 가스 유속의 영향

반응기 내 유입가스량은 NO가스 분해반응에 중요한 변수가 된다. 이 영향에 대한 실험을 위해 300 W의 전자파 출력으로 920 ppm에 대한 NO가스 분해실험을 실시했다. 표준가스는 10 % NO가스에 질소를 혼합하여 사용했다. 그 결과는 Fig. 2에 외견속도에 대한 함수로 나타냈다

반응기내 외견속도 15.5 cm/sec 이하(체류시간 1 sec 이상)에서 일산화질소 가스는 300 W의 전자파에 의해 완전히 분해되었다. 그림에서 보듯이 가스유속이 증가됨에 따라 NO 분해율은 저감되는데, 30 cm/sec의 유속(체류시간 0.5 sec)에서도 90 % 이상 분해되는 것을 알 수 있다. 무연탄보다는 Char에서 NO 가스 분해율이 다소 높게 나타났는데, 이는 Char의 입자 비표면적이 다소 크므로 반응율이 증가되는 것에 기인한다.

#### 3.1.2. 전자파 출력의 영향

가스분해반응에 있어서 가장 영향력을 미치는 인자는 전자파 출력이다. 이에 대한 실험을 위해 15 cm의 탄소층에 920 ppm 농도 및 10 cm/sec의 외견속도를 가진 NO가스의 분해율을 측정했다. 여기서의 반응 체류시간은 1.5 sec이다. 아주 낮은 출력에서는 전자파 발생장치가 불안정한 상태를 유지하므로 100 W 이상의 범위에서 실험을 실시했는데, 그 결과는 Fig. 3에 보여진다.

무연탄이나 Char 모두의 경우에서 100 W의 전자파 출력에 대해 NO가스는 약 70% 정도 분해되었으며, 출력이 높아감에

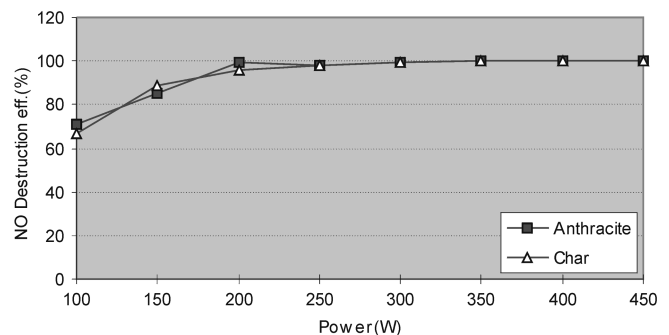


Fig. 3. Effect of microwave power on NO destruction efficiency.

따라 분해율도 증가되어 300 W에 이르러서는 거의 100% 분해됨을 볼 수 있다. 즉, 주어진 범위에서 무연탄이나 Char는 거의 비슷한 분해능을 나타내었다.

3.1.3. 산소의 영향

희석가스로서 질소를 사용한 표준가스 흐름중에 압축공기를 불어 넣음으로써 유입가스중의 산소 농도를 2~10% 변화시켰다. 실험가스의 농도는 920 ppm, 유량은 2.83 l/min이며, 전자파 출력은 300 W로 맞추었다. 모든 산소농도 영역에서 일산화질소는 완전히 분해되었는데, 이는 연료의 연소 중에도 전자파를 유도시키면 NO가 파괴될 수 있음을 보여주는 것이다. 예견되는 바와 같이 유입가스 중의 산소는 탄소와 결합하여 반응온도에 따라 CO나 CO<sub>2</sub>를 형성한다.

3.2. SO<sub>2</sub> 분해

3.2.1. 가스 유속의 영향

이산화황 분해실험에서 가스 외견속도에 대한 영향을 살펴보기 위한 조건으로 전자파 출력은 400 W이며, SO<sub>2</sub>농도는 질소분위기 하에 1200 ppm을 사용했고, 반응기 내 Char 혹은 무연탄 층의 용적은 77 cm<sup>3</sup>였다. Fig. 4에 Char 및 무연탄에 대한 SO<sub>2</sub> 분해율을 가스의 외견속도에 대해 나타냈다.

가스 유속 15 cm/sec 이하, 체류시간 1 sec 이상의 조건에서 char-bed의 경우 SO<sub>2</sub>의 완전한 분해가 이루어졌는데, 이는 NO의 경우와 거의 같은 영향을 보여주는 것이다. 그러나, 무연탄에 의한 SO<sub>2</sub>의 완전분해는 가스 외견속도 6 cm/sec 이하에서만 가능했다. 전자파에 의한 분해반응에서 보다 높은 가스 유속을 유지할 경우 일산화질소는 이산화황 보다 탄소와의 반응에 있어서 높은 전환율을 나타냈다. 예로써 30 cm/sec 유속에서 Char나 무연탄 모두 NO의 경우 90%, SO<sub>2</sub> 경우에는 80%의 분해율을 나타냈다.

3.2.2. 전자파 출력의 영향

가스 유속 10 cm/sec, 농도 1200 ppm, 반응기내 체류시간 0.75 sec 및 탄소 반응층 높이 15 cm의 조건으로 전자파 출력 변화에 따른 SO<sub>2</sub> 분해특성을 실험한 결과를 Fig. 5에 나타냈다.

질소분위기로 이루어진 SO<sub>2</sub> 가스는 무연탄과 Char-bed 모두에 있어서 400 W 이상의 전자파 유도가 이루어 질 경우 완전한 분해율을 보였다. 이는 NO의 경우 300 W에 비해 약 100 W가 높은 값이다. 최저 시험조건인 100 W에서의 SO<sub>2</sub> 분해율은 50 % 였으며, 160~400 W의 전자파 출력범위에서 SO<sub>2</sub>는 무연탄 보다는 char bed에서 높은 분해율을 나타냈다.

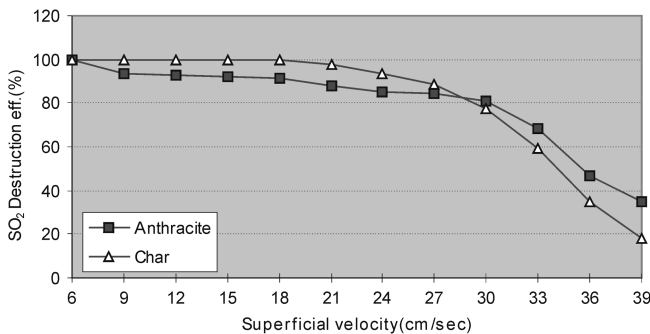


Fig. 4. Effect of gas velocity on SO<sub>2</sub> destruction.

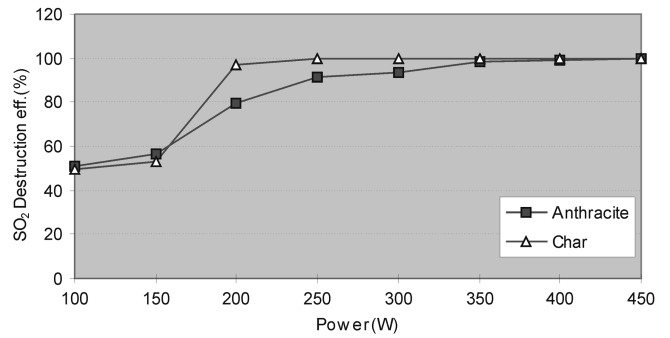


Fig. 5. Effect of microwave power on the destruction of SO<sub>2</sub>.

3.2.3. 산소의 영향

희석가스인 질소유입부에 압축공기를 불어 넣으므로 표준가스 중의 산소 농도를 2~10%로 변화시켜 가며 SO<sub>2</sub> 분해시 산소에 대한 영향을 검토했다. 실험에 사용된 SO<sub>2</sub>의 농도는 1200 ppm, 유량은 2.83 l/min이며, 전자파 출력은 400 W로 했다. 모든 산소농도 영역에 대한 실험에서 SO<sub>2</sub>가스는 완전히 분해되었으며, 이는 NO의 경우에서와 마찬가지로 일반적인 연료연소 중에 전자파를 조사할 경우 SO<sub>2</sub>도 분해 제거할 수 있음을 보여준 것이다.

3.3. NO 및 SO<sub>2</sub>의 동시 분해

전자파장에서 NO 및 SO<sub>2</sub>가 탄소와 반응할 때 상호 미치는 영향에 대한 실험을 위해 질소분위기하에서 이들 두 가스를 각각 800 ppm씩 혼합하여 15 cm 높이의 bed내로 2.83 l/min의 유속으로 투입시켰다. 가스 분해율은 무연탄 및 Char에 대해 전자파 출력을 변화시켜가면서 측정하여 Fig. 6에 그 결과를 나타냈다.

Fig. 6과 Fig. 3 및 Fig. 5를 비교해 볼 때, NO와 SO<sub>2</sub>를 동시에 탄소와 반응시키는 경우 이들의 완전분해를 위한 최소 에너지가 이들을 각각 반응시킬 때와 별반 차이가 없음을 알 수 있다. 단, 동시 분해반응에서 전자파 출력이 200 W 미만인 경우에 NO는 SO<sub>2</sub> 보다 높은 분해율을 보인다.

이 반응에서 석영반응기로부터 배출되는 CO 및 CO<sub>2</sub>의 농도를 GC를 사용하여 측정하였다. 이 값으로부터 NO와 SO<sub>2</sub>를 동시에 탄소와 반응시킬 때 배출되는 이산화탄소의 농도를 구할 수 있었으며, 이를 Fig. 7에 전자파 출력을 변수로 나타냈다. 200 W 미만의 출력에서 NO와 SO<sub>2</sub>는 탄소와 반응하여 반

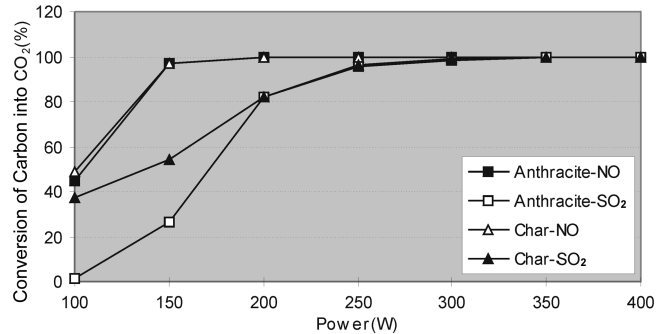


Fig. 6. Simultaneous destruction of NO and SO<sub>2</sub>.

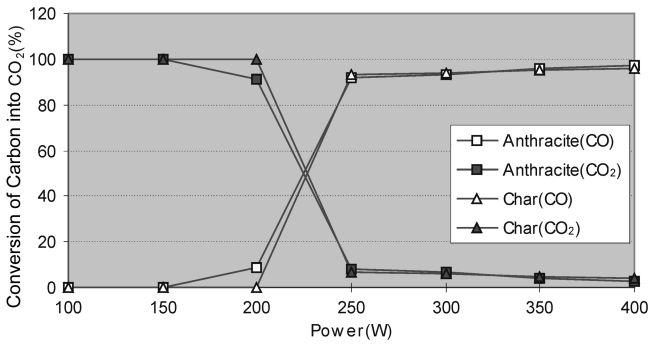


Fig. 7. Percent conversion of NO and SO<sub>2</sub> into CO<sub>2</sub> at various microwave powers.

응 (1) 및 (2)에 따라 주로 CO<sub>2</sub>를 형성한다. 그러나 출력이 250 W 이상으로 증가되면 급격히 CO로 전환되는 것을 볼 수 있다. 이는 일정량 이상의 에너지가 투입되면 반응에 의해 생성된 CO<sub>2</sub>가 탄소와 더욱 반응하여(C+CO<sub>2</sub> → 2CO) CO로 전환되는 것으로 볼 수 있다.

3.4. NO 및 SO<sub>2</sub> 분해반응에서 탄소수지

이 실험은 400 W의 전자파, NO 및 SO<sub>2</sub>가 각각 800 ppm과 1600 ppm, 4%의 산소 그리고 2.5 cm 직경의 석영관 내에 15 cm 높이의 고정층을 만들어 가스유속을 변화시켜가며 실시했다. 기고 반응시 접촉면적이 같도록 같은 부피의 시료를 충전하였는데, 이 때 사용된 char은 및 무연탄 각각 30 g과 50 g이다. 이 분해반응에서 배출되는 CO와 CO<sub>2</sub> 농도는 GC로 측정하여 탄소질량으로 환산하므로써 반응으로 인해 손실되는 탄소량과 비교하여 Table 2 및 Table 3에 나타내었다. Bed의 무게 손실량과 반응으로 배출된 탄소량의 퍼센트(%)비는 100~110% 정도로 거의 근사값을 나타냈는데, 무연탄의 경우에 더욱 가까운 값을 나타냈다.

Table 2. Carbon Balance for the Reaction of SO<sub>2</sub> and NO with Char

Superficial velocity (cm/sec)	Input Carbon (g)	Output					Total out Carbon (g)	% Closure
		Carbon (g)	CO (%)	CO <sub>2</sub> (%)	Carbon in gas (g)			
6	29.1	23.9	7.65	1.08	5.3		29.1	100.0
9	29.1	22.3	6.93	0.98	7.2		29.5	101.4
12	29.1	21.1	6.82	0.91	9.4		30.5	104.8
15	29.1	20.0	6.92	0.93	11.9		31.9	109.6
18	29.1	17.6	6.22	0.82	12.8		30.4	104.5

Table 3. Carbon Balance for the Reaction of SO<sub>2</sub> and NO with Anthracite

Superficial velocity (cm/sec)	Input Carbon (g)	Output					Total out Carbon (g)	% Closure
		Carbon (g)	CO (%)	CO <sub>2</sub> (%)	Carbon in gas (g)			
6	36	30.2	7.71	0.98	5.3		35.5	98.6
9	36	28.4	7.35	1.05	7.7		36.1	100.3
12	36	26.9	6.96	0.92	9.6		36.5	101.4
15	36	25.7	6.94	1.24	12.4		38.1	105.8
18	36	23.9	6.49	0.99	13.6		37.5	104.1

4. 결 론

연소 배가스로부터 배출되는 대기오염물질인 NO 및 SO<sub>2</sub>를 분해 제거하기 위하여 산소 존재하에 혹은 무산소 상태에서 전자파를 이용하여 탄소와 반응시키는 실험을 실시했다. 미국 FMC Coke에서 생산된 char와 한국산 무연탄이 탄소공급원 및 전자파 흡수체로 사용되었는데, 이들은 전자파를 받아들여 반응물질들이 활성화되고 전환될 수 있는 분위기를 만드는데 최적의 물질이라 할 수 있다. 실험을 통하여 얻은 결론은 다음과 같다.

- 반응가스 중 산소가 존재하거나 그렇지 않을 경우에도 연소가스 중 NO 및 SO<sub>2</sub>는 전자파 에너지를 이용하여 무연탄이나 char-bed에서 완전한 분해 제거가 쉽게 이루어진다.
- 이들 가스의 완전한 분해를 위한 최소 전자파 에너지는 NO 보다 SO<sub>2</sub>의 경우가 더 많이 소요된다.
- 같은 전자파 에너지 및 가스 체류시간에서 분해율은 NO 가 SO<sub>2</sub>보다 높다.
- 한국산 무연탄 보다는 FMC char가 같은 전자파 에너지 상태에서 NO 및 SO<sub>2</sub>와 더 잘 반응한다.
- 반응기체 중 산소의 유무는 탄소층에서 전자파에 의한 NO 및 SO<sub>2</sub> 분해에 커다란 영향을 미치지 않는다.
- 보다 낮은 전자파에너지(본 실험의 경우 200 W 이하)에서, NO-C 및 SO<sub>2</sub>-C 반응은 주로 이산화탄소를 형성하나, 전자파 출력이 증가함에 따라 C-CO<sub>2</sub> 반응이 일어남으로서 일산화탄소로의 전환이 쉽게 이루어진다.

참고문헌

[1] Cha, C. Y. *Res. Chem. Intermed.* **1994**, *20*, 13-28, Also, Proceedings: Microwave-Induced Reactions Workshop,

- EPRI TR-102252, p. A-2-1 A-2-29 (April 1993).
- [2] Cha, C. Y. 28th Microwave Symposium Proceedings, Montreal, Canada IMPI, 1993; p. 74.
- [3] Cha, C. Y.; Kong, Y. *Carbon* **1995**, *33*, 1141-1146.
- [4] Kong, Y.; Cha, C. Y. *Carbon* **1996**, *34*, 1027-1033.
- [5] Kong, Y.; Cha, C. Y. *Carbon* **1996**, *34*, 1035-1040.
- [6] Kong, Y.; Cha, C. Y. *Energy & Fuels* **1995**, *9*, 971-975.
- [7] Cha, C. Y. Process for selected gas oxides removal by radio frequency catalysts, U.S. patent 5,246,554, 1993.
- [8] Cha, C. Y. Process for oxide reactions by radio frequency char catalysts, U.S. patent 5,256,265, 1993.
- [9] Cha, C. Y. Process for selected gas oxides removal by radio frequency catalysts, U.S. patent 5,269,892, 1993.
- [10] Cha, C. Y.; Carlisle, C. T.; Greaves, M. J. Development of An Advanced Process For Simultaneous Removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> From Flue Gas By Electromagnetic Method, SBIR Phase II Final Report, Department of Energy (DE-FG03-90ER80898), August 1993.
- [11] Cha, C. Y.; Carlisle, C. T. Indirect Microwave Treatment of Diesel Exhaust Gases for NO<sub>x</sub> Control, Proceedings of the 1997 Diesel Engine Emissions Reduction Workshop, July 1997, p. 319-322.
- [12] Rennie, D. C.; Mook, P. H.; Cha, C. Y. Prototype Demonstration of CHA NO<sub>x</sub> Removal System for Treatment of Stationary Diesel Exhaust, Presented at the 1999 AIChE Spring National Meeting, Houston, Texas, March 15-18, 1999.