

NO_x 분해에서 Microwave Energy의 이용

*김재설, 김동식, 이범석, *이동규

한국에너지기술연구소

충북대학교 공업화학과

요 약

연소 배가스에서 NO_x 제거시 분자 분해를 위하여 Microwave Energy를 이용했다. 이는 전자파를 흡수하는 고체물질에 전자파를 조사할 때 내부로부터 가열이 이루어지는 특성과 전파의 진동에 의한 분자내 쌍극자가 진동하는 현상을 이용하여 분자결합이 깨지는 현상을 응용한 것이다.

전자파흡수체로서 Calcined Char를 사용했으며, 표준가스로는 NO 574 ppm을 2 l/min으로 통과시키면서 2450 MHz의 전자파를 조사했을 경우 95 % 이상 분해 제거가 가능했다. 보다 낮은 농도의 연소배가스에 대해서는 거의 완전한 제거가 가능하므로 대기환경오염방지에 일조할 것으로 기대된다.

1. 서론

화석연료 연소시에 배출되는 산성가스(SO_x, NO_x)는 환경오염을 초래하고 이로 인하여 인체 뿐만 아니라 각종 농수산물 및 산업시설에도 커다란 악영향을 가져오고 있다. 최근 황산화물에 대한 제거연구는 활발히 이루어져 어느 정도 실용화되어 있으나, 질소산화물의 경우에는 연료에 함유된 질소성분 및 공기중의 질소 등에 의해 생성되는 것으로써 이의 억제를 위하여 현재까지는 연소시 공기량 조절 및 온도제어방법 등에 의존해 온 형편이다[1]. 다만 선택적 촉매반응법에 의해 일부 제거가 이루어지고 있으나[2, 3], 대부분이 부대시설 및 고가의 촉매 등 장치비용 면에서 문제가 되고 있어 실용화 하기에는 어려운 실정으로 2차적 오염물질의 생성을 억제하고 손쉬운 제거법의 개발이 요구되고 있다.

이러한 상황에서 microwave를 이용한 NO가스 분해는 매우 간단하고 2차적 오염을 일으키지 않으므로 본 연구에서는 calcined char를 열매체로 사용하여 NO 가스 분해실험을 실시했다.

전자파 가열은 유도가열과 유전가열로 나뉘어진다. 전자는 코일속에 금속과 같은 전도체를 넣고 교류전류를 유도시키므로써 가열하는 방식으로 소각, 용해

등에 주로 이용되며, 본 실험에서 응용한 유전가열은 절연체(유전체)를 양극판 사이에 넣고 고주파를 가하여 유전체 자체의 발열현상을 이용하는 것이다[4]. 여기에서 가스가 분해되는 원리는 전기장이 주파수에 따라 진동할 때 전자파의 진동변화(+ -)에 따른 분자 내 전하의 재배열 유도가 전기장의 전극변화를 따라 가지 못함에 기인한 파괴현상으로 설명할 수 있으며(Fig.1 참조), 분해된 원소들 중 산소는 충전물인 Char에서 분리된 탄소와 대부분 결합하여 이산화탄소를 형성하고 그 외 N₂는 그대로 배출되게 된다. 실험이 진행됨에 따라 char는 분해되어 손실되는데(약 5 %/1 cycle), 이는 외부 표면의 손실보다는 내부 기공내 화학반응에 기인한 탄소, 휘발분 및 회분의 유실로써 결과적으로 기공의 확장과 더불어 비표면적이 증대되어 흡착제로서의 이용 가능성을 보여주고 있다.(Fig. 2 참조)

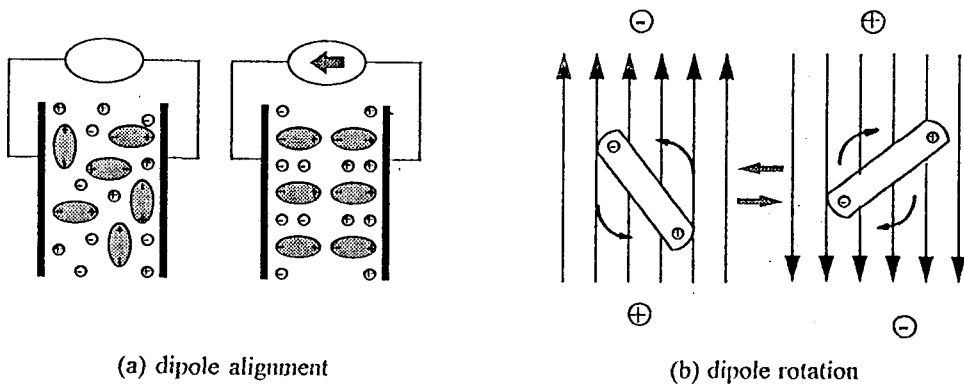
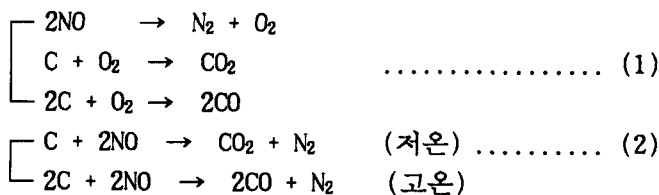


Fig.1. Dipole alignment and rotation by dielectric heating

Calcined char는 유연탄으로부터 활성탄을 제조하는 단계에서 중간제품으로 생성되는 것으로 비표면적이나 기공도 등은 활성탄 보다 다소 떨어지나 값이 싸고 전자파 흡수능이 뛰어나며, 강도가 높아 재생 및 순환이용성이 좋다.

분해반응기 내에서의 주된 화학반응은 (1)식과 같이 나타낼 수 있으나, 여기에서는 (2)식과 같이 나타내는 것이 이해하는데 편리하다[5, 6].



이러한 분해과정을 거쳐 배출되는 가스는 대기중에 방출시키는데, 경우에 따라서는 분리회수하여 제품화할 수도 있다.

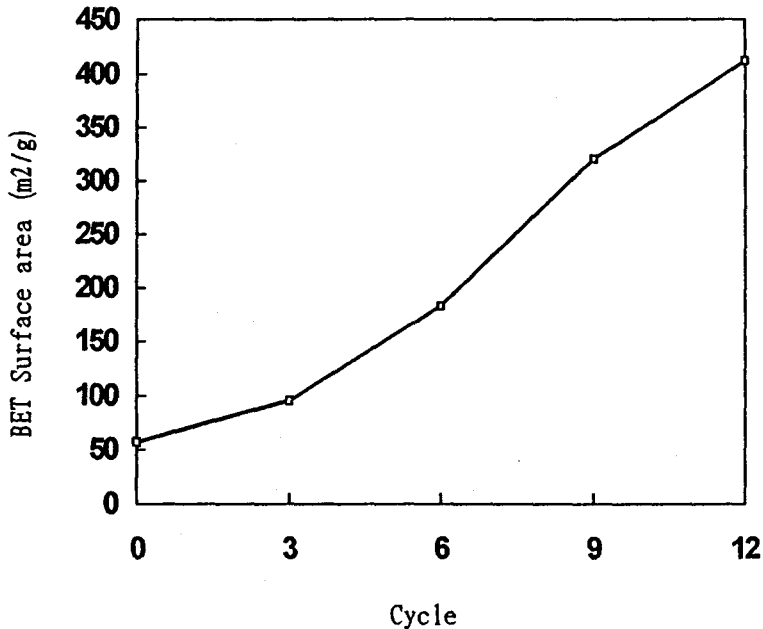


Fig. 2. Surface area increasement of char by cycles

2. 실험

NO가스 분해실험장치는 microwave generator, quartz reactor, standard gas tank, gas analyzer 및 control system 등으로 구성된다. Microwave generator는 산업용 및 가정용으로 사용되는 2450 MHz의 주파수에 750 W 출력을 갖는 것으로써, 외부에서 출력과 조사시간을 조절할 수 있도록 하였으며, 양쪽에 구멍을 내어 분해반응장치인 quartz reactor를 장착하고 표준가스 주입밸브를 설치했다. 분해반응기는 석영재질로 규격은 $\phi 15 \times 600$ mm이며, 전자파 흡수제인 char로 충전했다. 표준가스는 N₂를 balance gas로 한 NO 574 ppm이며, 가스분석기는 미국 BACHARACH사의 300NSX 모델을 사용했다.

전자파는 물질에 따라 흡수되기도 하고 반사되기도 한다. 가스분자를 가열하여 원소로 분해하기 위해서는 전자파를 흡수하여 분자에 충격을 줄 수 있는 분위기가 되어야 한다. 이러한 조건을 만족시키는 물질로 다공성이며 전자파 침투가 용이한 석탄가공물질인 calcined char(semi-bituminous coal을 원료로 만들)을 선정했는데[5], Table 1에 원료탄과 함께 성분 및 물리적 특성을 나타냈다.

Table 1. Compositions and Physical Properties of Raw Coal & Absorbent

Raw coal (Semibituminous coal)	Composition (%)	Fixed carbon Volatile mater Sulfure Ash	48.15 43.45 0.94 7.46
	Physical properties	Pore volume Surface area Apparent density True density	0.15 cm^3/g 7.31 m^2/g 1.43 g/cm^3 2.16 g/cm^3
Calcined char (Wyoming char)	Composition (%)	Fixed carbon Volatile mater Sulfure Ash	75.2 15.9 - 8.9
	Physical properties	Pore volume Surface area Apparent density True density	0.64 cm^3/g 57.31 m^2/g 0.83 g/cm^3 2.26 g/cm^3

충진물내로 NO가스를 통과시키면서 전자파를 조사시킬 경우 출력의 변화가 일어나는데, 이는 전자파를 조사시키면 전자파흡수제의 성상이 변화되고 또한 내부 온도가 올라감으로써 전자파 흡수율에 변화가 오기 때문인 것으로 판단된다. 즉, transmitter를 사용하여 발진관의 출력을 설정했다 하더라도 조사 초기에는 출력이 설정값의 50 % 정도 밖에 나타나지 않으나, 시간이 지남에 따라 설정값과 같은 출력을 나타낸다.

실험방법은

- 1) tube 형 quartz reactor에 calcined char(20 g)를 충진시켜 전자파발생장치 내에 수평으로 설치하고 가스공급라인을 연결한다.
- 2) 표준가스(NO)를 일정농도 및 유량으로 맞춘다. (574 ppm, 2 l/min)
- 3) 전자파발생장치의 출력 및 시간을 설정한다. (750 W, 25 min)
- 4) 가스분석기를 배기부에 연결하고 표준가스를 반응기내로 통과시킴과 동시에 전자파발생장치를 가동시킨다.
- 5) 분해 후 배출되는 가스에 대해 3 분 간격으로 농도를 측정한다.

위의 방법으로 반복 실험을 행하였는데, 반응장치 내 전자파 분포가 항상 달라지므로 가열되는 부위가 변화되며, 그에 따라 가스분해율도 달라지는 것을 알 수 있다. 또한 전자파를 조사하기 전에는 Char bed가 흡착제 역할을 함으로써 [6] 배출가스 중의 산성가스 농도가 매우 급격히 낮아지는 현상을 볼 수 있으며, 경우에 따라 흡착된 가스가 주입시키는 표준가스와 혼합되어 전자파 조사

초기에 배출가스 중의 산성가스 농도가 일시적으로 높아지는 현상도 나타났다.

3. 결과 및 논의

실험에 사용된 calcined char는 원래 미국 Wyoming University에서 흡착제로 개발되었다. Calcined char를 만들기 위해 전자파를 조사시키는 방법이 있는데 [7, 8], 여기서는 전처리 과정을 거치지 않은 원료탄(semibituminous coal)을 첨가하여 시험해 본 결과 처음에는 배출가스중에 SO₂ 가스가 배출되다가 결과적으로 시간이 지남에 따라 calcined char만을 사용했을 때와 동일한 효과를 나타냄이 입증되었다. 이는 유연탄속에 함유되어 있는 유황분이 전자파 조사 초기에 SO₂ 상태로 탈기되어 나오다가 전자파 흡수량이 증대되고 반응기내 온도가 일정하게 유지되면 분해가 이루어지는 것으로 이해된다. 그러므로 실험을 유동층이나 이동층과 같이 연속공정으로 할 경우 손실되는 char는 원료탄을 700 °C 정도로 소성시켜 휘발분 및 유황분을 어느 정도 제거한 후 보충하면 될 것이다. Fig. 3에 NO가스의 분해율을 나타냈는데, 여기에서 보여준 결과는 분해반응기를 통과한 표준가스의 농도를 측정하여 원료가스 농도와 비교값으로 구한 것으로써 반응기내 조사되는 전자파가 일정 출력에 도달될 때까지 분해율이 증가되다가 점차 감소되는 현상을 볼 수 있는데, 이로 부터 NO가스 분해는 순간적 반응에 의해 이루어지며, 본 반응장치 규모에서 전자파 출력범위 500 W 정도에서 가장 분해가 잘 이루어지는 것을 알 수 있다.

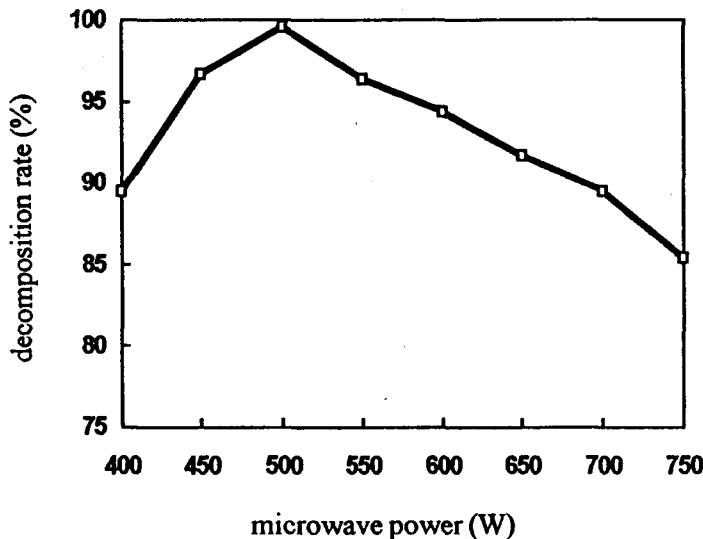


Fig. 3. Decomposition rate of NO gas on the char bed

4. 결론

대기환경오염을 일으키는 NO_x가스 제거를 위하여 표준가스로서 574 ppm의 NO 가스를 사용한 분해반응실험을 통하여 20 g의 전자파흡수제(calcined char)에 2 l/min 통과시키면서 전자파를 조사하여 95 % 이상 분해제거가 가능했다.

Microwave는 흡수제가 가열됨에 따라 발전관 출력이 증대되는 현상을 나타냈는데, 20분 정도 경과 후 안정적인 출력을 나타냈다. 또한 microwave 가열시 손실되는 흡수제는 전처리를 하지 않고 입자크기가 일정한 원료탄으로 보충하였는데, 전자파 가열특성 상 석탄으로부터 activated carbon의 생성이 가능함을 확인했다. 이러한 실험을 통하여 연속공정에서 연소배가스와 같은 보다 낮은 산성가스 농도에서는 거의 완전한 제거가 가능할 것으로 대기환경오염방지에 크게 활용될 수 있을 것이며, 나아가 손쉽게 활성탄을 제조할 수도 있으리라 기대된다.

참고문헌

1. John C. Kramlich and William P. Linak, : "Nitrous Oxide Behavior in the Atmosphere, and in Combustion and Industrial Systems", Prog. Energy Combust. Sci., 20, 149-202 (1994)
2. 과학기술처, : "배가스로부터 SO_x와 NO_x의 동시제거를 위한 고효율 공정기술 개발", (1992)
3. 김성현 외 3, : "배연탈황기술의 현황분석", 에너지 R&D, 15(3) 78-87(1994)
4. Om P. Gandhi, : "Microwave Engineering and Applications", Pergamon Press
5. C. Y. Cha, : "Elelectromagnetic Technique for SO₂ and NO_x Removal from Coal Combuster Product Gas", (1992)
6. C. Y. Cha, : "Microwave Induced Reaction of SO₂ and NO_x Decomposition in the Char-bed", Res. Chem. Intermed., 20(1) 13-28 (1994)
7. "石炭利用技術 マニュアル", 環境技術研究會, 194-208(1981)
8. Loren M. Norman and C. Y. Cha, : "Production of Activated Carbon from Coal Chars Using Microwave Energy", University of Wyoming, (1994)