

**BaTiO<sub>3</sub> - sludge hybrid packed bed형 반응기에서 NO<sub>x</sub> 제거특성**

박재윤 고희석 박상현 송원섭 이재동 손성도 이경호  
경남대학교 전기공학과

**Characteristic of de-NO<sub>x</sub> for BaTiO<sub>3</sub> - sludge hybrid packed bed type reactor**

Jae-Yoon Park, Hee-Suk Koh, Sang-Hyun Park, Won-Sub Song, Jae-Dong Lee, Sung-Do Son, Kyung-Ho Lee  
Kyung nam University

**Abstract** - The experiment on characteristic of NO<sub>x</sub> removal for BaTiO<sub>3</sub>-sludge hybrid packed bed type reactor was conducted. Gas flow rate was 5[l/min] and NO concentration was 50, 100 and 150[ppm]. The effect on volume percent of BaTiO<sub>3</sub> to sludge was investigated. sludge pellets was added to BaTiO<sub>3</sub> pellets to increase NO<sub>x</sub> removal rate.

In the result, when sludge pellets was added, NO removal rate of BaTiO<sub>3</sub> - sludge hybrid type was increased from 90.6% to 95%. However NO<sub>2</sub> decreased from 88ppm to 10ppm. O<sub>3</sub> decreased from 77ppm to 2ppm. NO<sub>x</sub> removal rate was increased to 74%.

**1. 서 론**

현재 발전소, 보일러, 내연기관 등에서 질소가 산소와 결합, 산화되어 만들어지는 NO<sub>x</sub>는 산성비, 오존층파괴 등 동·식물에 많은 피해를 입히고 있으며, 그 심각성도 더해지고 있다. 연간 총 배출양만 해도  $5 \times 10^{11}$  톤이나 된다. NO<sub>x</sub>는 그 발생의 제어가 어렵고, 제거가 곤란하므로 이를 위해 많은 연구가 행해지고 있다.

우리가 생활하는 거의 모든 곳에서 발생하는 sludge는 악취, 토양오염등 많은 문제점이 드러나고 있으며, 전세계에서 하루 발생되는 sludge의 양만해도 엄청난 양이다. 그리고 재활용되는 양은 단지 3.5%밖에 되지 않는 실정이다. sludge는 중금속 성분을 포함하고 있기 때문에 인체에도 치명적일 수가 있다. 이 sludge를 처리하는 2차처리 비용만 해도 엄청난 액수가 소비되고 있고, 현재 sludge를 소각해서 그 일부를 재활용하는 방법등 연구가 행해지고 있지만 확실한 해결책이 나온 것은 아니다.

그러므로 본 논문에서는 문제가 되고 있는 NO가스를 BaTiO<sub>3</sub>를 사용하여 제거하고 이때 발생하는 Byproduct(NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> 등)를 sludge를 사용하여 처리하여 NO<sub>x</sub>제거율을 향상시키고자 한다.

**2. 본 론****2.1 실험장치 및 실험방법**

본 실험에서 사용한 실험장치의 개략도는 그림 1과 같다. 반응기는 시중에 판매되는 아크릴을 사용하여 만들었으며, 그 크기와 모양은 그림 2에 나타나 있다. 반응기에 인가되는 전원은 네온 트랜스를 사용하여 AC전압을 인가하였고, 전극은 평판 대 평판으로 동태이프를 사용하였다. 여기에 주입하는 가스는 MFC를 사용하여 유량을 조절하였다. 유량은 5[l/min]을 유지하였고, NO의 초기농도는 50, 100, 150[ppm]으로 실험하였다. 반응기를 통과한 가스의 농도는 반응기 후단에 연결되어 있는 초정밀 가스분석기(Green Line MK2)로 측정하였다.

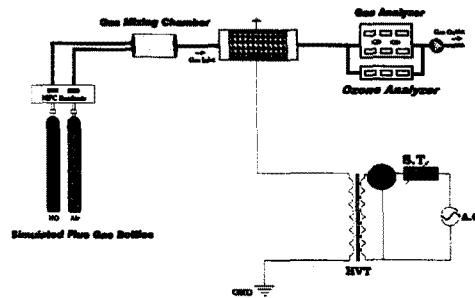


그림 1 실험장치 개략도  
Fig. 1 Experimental setup

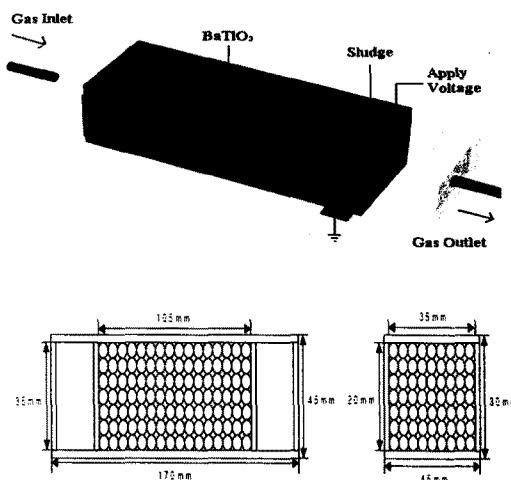


그림 2 리액터 형태  
Fig. 2 Reactor configuration

**2.2 실험결과 및 고찰****2.2.1 sludge 양의 변화에 따른 NO 제거특성**

그림 3은 sludge 양의 변화에 대한 NO제거특성을 나타낸 그래프이다. 그림에서와 같이 8[kV]이하에서는 BaTiO<sub>3</sub>만 사용했을 때가 NO제거율이 가장 좋았으나 인가전압이 커질수록 sludge를 첨가했을 때의 NO제거율이 더 좋아져서 11[kV]부터는 BaTiO<sub>3</sub>와 sludge를 같은 비율로 사용하였을 경우가 NO제거율이 가장 좋은 것을 알 수 있다. 이것은 BaTiO<sub>3</sub>와 sludge의 비율이 같을 때 BaTiO<sub>3</sub>의 연면 방전에 의해 분해되는 NO양과 sludge에 의해 흡수되는 O, O<sub>3</sub>의 양의 비가 가장 적합하기 때문이라 사료된다.

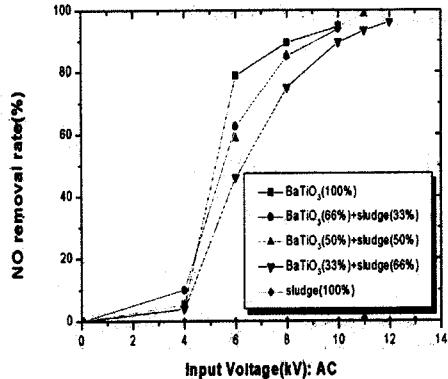


그림 3 sludge의 양에 따른 NO 제거율  
Fig. 3 NO removal rate on volume percent of sludge

그림 4는 NO<sub>x</sub>생성량을 나타낸 그래프이다. 그림을 보면 BaTiO<sub>3</sub>만 사용한 경우는 NO<sub>x</sub>생성률이 거의 90[ppm] 가까이 생성되었지만, sludge의 사용량이 많아질수록 NO<sub>x</sub>생성량이 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 BaTiO<sub>3</sub>의 연면방전에 의해 생성된 O와 O<sub>3</sub>를 후단의 sludge가 흡수하므로, sludge의 양이 증가할수록 NO<sub>x</sub>로 산화되는 양이 줄어드는 것으로 사료된다.

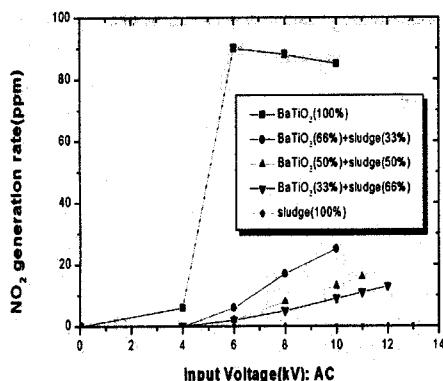


그림 4 sludge의 양에 따른 NO<sub>x</sub> 생성  
Fig. 4 NO<sub>x</sub> generation on volume percent of sludge

그림 5는 sludge의 양의 변화에 따른 O<sub>3</sub>생성량을 나타낸 그래프이다. 그래프를 보면 BaTiO<sub>3</sub>만 사용하였을 경우의 O<sub>3</sub>생성량이 85[ppm]정도 되는 것을 알 수 있다. 그러나 sludge를 같이 사용하였을 경우 O<sub>3</sub>생성량이 급격히 감소하여 O<sub>3</sub>가 거의 생성되지 않는 것을 알 수 있다. 이것은 주입되는 산소가 BaTiO<sub>3</sub> pellet부분에서 방전에 의해 O, O<sub>3</sub>로 되고 이것을 뒷단의 sludge가 다시 흡수함으로써, 결국 O<sub>3</sub>의 생성량이 BaTiO<sub>3</sub>만 사용한 경우보다 훨씬 작아지는 것으로 사료된다.

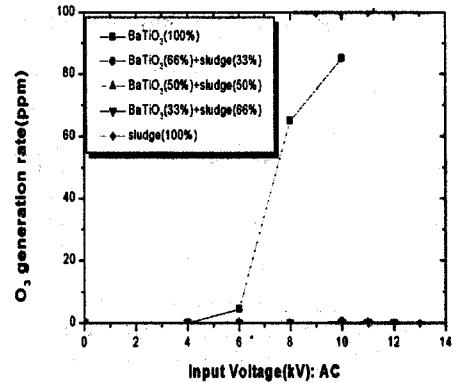


그림 5 sludge의 양에 따른 O<sub>3</sub> 생성  
Fig. 5 O<sub>3</sub> generation on volume percent of sludge

그림 6은 NO<sub>x</sub>(NO+NO<sub>2</sub>)제거율을 나타낸 그래프이다. 그림을 보면 BaTiO<sub>3</sub>만 사용한 경우는 NO제거율이 94.7%(50ppm에서)였지만, 반면 NO<sub>x</sub>생성량이 90ppm으로 초기농도의 거의 2배 가까이 되었으므로, 결국 NO<sub>x</sub>제거량은 -112.8%가 된 것을 알 수 있다. 그러나 sludge를 첨가한 경우는 최고 65%정도 NO<sub>x</sub>가 제거된 것을 알 수 있다. 이것은 BaTiO<sub>3</sub>만 사용한 경우는 주입되는 NO가 BaTiO<sub>3</sub>의 연면방전에 의해 거의 N과 O로 깨지므로 NO 제거율은 좋으나, 이 N과 O가 다시 산화에 의해 생긴 O, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>와 결합하여 산화되므로 NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>생성량은 증가하고, 이때문에 NO<sub>x</sub>제거량은 급격히 감소하지만, BaTiO<sub>3</sub> 후단에 sludge를 함께 사용한 경우는 후단의 sludge가 앞의 BaTiO<sub>3</sub> pellet부분의 방전에서 생긴 O, O<sub>3</sub>를 흡수함으로서 N이 NO<sub>x</sub>로 산화되는 것과 O가 O<sub>3</sub>로 되는 것을 막기 때문인 것으로 사료된다.

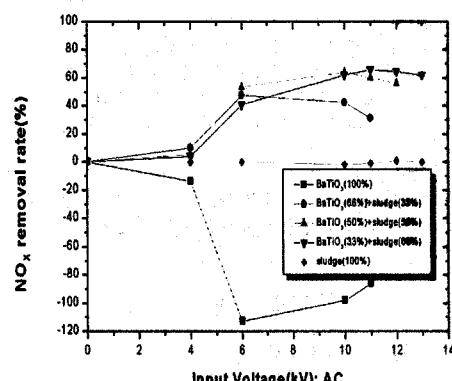


그림 6 sludge의 양에 따른 NO<sub>x</sub> 제거율  
Fig. 6 NO<sub>x</sub> removal rate on volume percent of sludge

2.2.2 BaTiO<sub>3</sub>(50%)+sludge(50%)일때의 농도의 변화에 따른 NO<sub>x</sub>제거특성  
BaTiO<sub>3</sub>와 sludge가 같은 비율(50:50)일때의 농도

의 변화에 따른 NO<sub>x</sub>제거특성에 대해 실험해 보았다. 여기에서 유량은 5[l/min]으로 일정하게 유지하였고, 농도는 50, 100, 150[ppm]으로 변화시켜 실험하였다.

그림 7은 농도변화에 따른 NO제거율을 나타낸 그래프이다. 그림과 같이 농도가 50[ppm]일때 NO제거율이 가장 좋았고, 농도가 증가할수록 제거율이 떨어졌다. 이것은 반응기의 크기나 반응기내에 들어가는 pellet의 양과 관계가 있다고 사료된다. 그리고 반응기를 크게하고 pellet의 양을 많게하면 농도에 대한 제거율도 높일 수 있다고 사료된다.

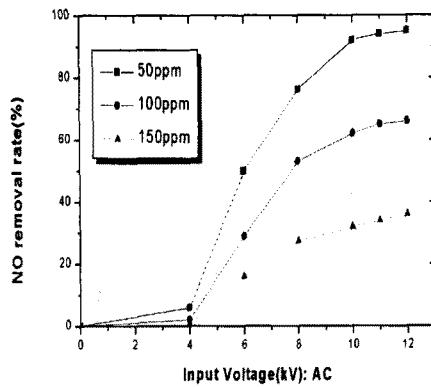


그림 7 농도에 따른 NO 제거율  
Fig. 7 NO removal rate on concentration

그림 8은 NO<sub>2</sub>생성량을 나타낸 그래프이다. 그림을 보면 6[kV]까지는 NO<sub>2</sub>가 거의 생성되지 않으나, 8[kV]를 지나면서 증가하기 시작하였고, 농도가 증가할수록 NO<sub>2</sub>가 조금씩 증가하였다. 그리고 50[ppm]일때 14[ppm]까지 생성되었으나, 이것은 같은 농도에서 BaTiO<sub>3</sub>만 사용한 경우의 90[ppm]과 비교하면 76[ppm] 작다. 그리고 농도가 증가할수록 NO<sub>2</sub>의 양이 증가한 것은 앞에서 말한바와 같이 반응기와 상관있다고 사료된다.

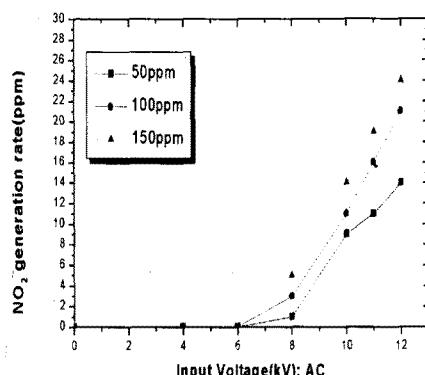


그림 8 농도에 따른 NO<sub>2</sub> 생성  
Fig. 8 NO<sub>2</sub> generation on concentration

그림 9는 농도에 대한 O<sub>3</sub>생성량을 나타낸 그라프이다. 본 실험에서는 농도가 증가하여도 O<sub>3</sub>이 거의 생성되지 않았다. 농도가 50[ppm]일때 O<sub>3</sub>가 2[ppm]정도 생성되었지만 이것은 무시할 수 있는 양이고, BaTiO<sub>3</sub>만 사용한 경우의 85[ppm]과 비교하면 거의 98(%)가 량 제거했다고 볼 수 있다. 이것은 뒷단의 sludge가 O<sub>3</sub>를 흡수함으로서 얻어지는 결과라 사료된다.

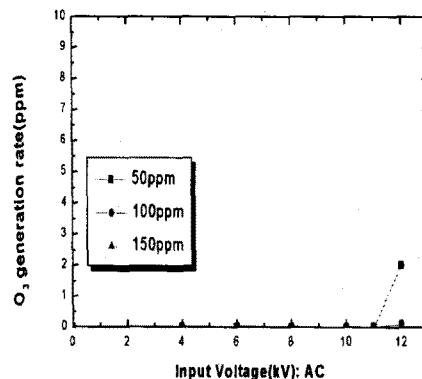


그림 9 농도에 따른 O<sub>3</sub> 생성  
Fig. 9 O<sub>3</sub> generation on concentration

그림 10은 농도의 변화에 대한 NO<sub>x</sub>제거율을 나타낸 그래프이다. 이 그래프 역시 50ppm일때가 제거율이 가장 좋았으나, 8[kV]를 지나면서 농도에 관계없이 NO<sub>x</sub>제거율이 조금씩 떨어지는 것을 알 수 있고, 그림 7과 그림8에서 8[kV]이상의 전압에서 NO제거율은 증가가 미약하나, NO<sub>2</sub>생성량이 급속히 증가하기 때문인 것으로 사료된다. 결과적으로 8[kV]에서 전단의 BaTiO<sub>3</sub>가 NO를 N과 O로 분해하는 양과 뒷단의 sludge가 O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>를 흡수하는 양과의 비가 제일 적당하고, 인가전압이 8[kV] 이상이 되면 앞단에서 BaTiO<sub>3</sub>에 의해 NO에서 N과 O로 깨지는 양과 산소가 O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>로 변환되는 양이 뒷단에서 sludge에 의해 흡수되는 양보다 조금씩 많아지기 때문에 결과적으로 전체적인 NO<sub>x</sub>(NO+NO<sub>2</sub>)제거량은 조금씩 감소한다고 사료된다.

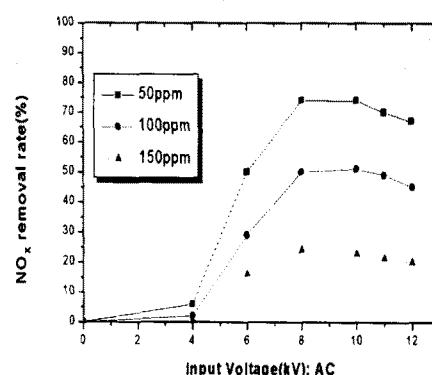


그림 10 농도에 따른 NO<sub>x</sub> 제거율  
Fig. 10 NO<sub>x</sub> removal rate on concentration

### 3. 결 론

본 연구에서는 NO가스를 제거하고 이때 발생하는 2차부산물( $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ )을 동시에 제거하여  $\text{NO}_x$ 제거율을 향상시키기 위해  $\text{BaTiO}_3$ 와 sludge를 함께 사용하였다. 그리고 sludge의 양을 증가시키면서 실험한 결과, 가장 효율이 좋은 반응기 조건에서 농도를 변화시켜가면서 실험을 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1)  $\text{BaTiO}_3$ 만을 사용하여 NO를 제거한 경우보다 sludge를 함께 사용한 경우가  $\text{NO}_x$ 제거율이 더 높았으나,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ 생성량은 더 적었다. 결과적으로  $\text{NO}_x$ 제거율은 향상되었다. 이것은 sludge가 O,  $\text{O}_3$ 를 흡수하기 때문이라고 사료된다.

(2)  $\text{BaTiO}_3$ 와 sludge를 같은비율(50[%] : 50[%])로 하면서 농도(50[ppm], 100[ppm], 150[ppm])를 변화시킨 경우, 농도가 증가할수록 NO,  $\text{NO}_x$ 제거율은 낮아졌고,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ 생성량은 증가하였다. 이것은 리액터의 크기와 pellet의 양을 조절하면 제어가 가능하다고 사료된다.

(3) 농도에 관계없이 인가전압이 8[kV] 이상의 전압에서  $\text{NO}_x$ 제거량은 오히려 감소하는 결과를 보였다. 이것은 8[kv]에서  $\text{BaTiO}_3$ 에 의해 깨지는 NO의 양과 sludge에 의해 흡수되는 O,  $\text{O}_3$ 의 양의 비가 제일 좋기 때문이라고 사료된다.

### (참 고 문 헌)

- [1] J. S Chang, P. A. Lawless, and T. Yamamoto, "Corona discharge processes", IEEE Trans. Plasma Sci., vol. 19, pp 1152-1166, 1991
- [2] T. Yamamoto et al., "Control of volatile organic compounds by an ac energized ferroelectric pellet reactor and a pulsed corona reactor", IEEE Trans. Ind. Applicat., vol. 28, pp. 528-534, 1992
- [3] A. Szymanski, "Ozone generations by ferroelectric silent discharges", Beitr. plasma Phys., vol. 25, pp. 277, 1985
- [4] S. Masuda and H. Nakao, "Control of  $\text{NO}_x$  by positive and negative pulsed corona discharges", in Conf. Rec IEEE/IAS Annual Meeting, pp. 1173-1182, 1986
- [4] C. R. McLarnon and V. K. Mathur, "Corona-catalytic reduction of nitrogen oxides", in AIChE Spring National Meeting, 1991
- [5] B. M. Penetrante and E. Schultheis, "Nonthermal plasma techniques for pollution control", NATO ASI Series, vol. G34, Part B, Electron Beam and Elec. Discharge processing, 1993
- [6] A. Mizuno, K. Shimizu, A. Chakrabarti, L. Dascalescu, and S. Furuta, "NO<sub>x</sub> removal process using pulsed discharge plasma", in Conf. Rec. IEEE IAS Annu. Meeting, 1993, pp. 1997-1982
- [7] A. Mizuno, K. Shimizu, A. Chakrabarti, L. Dascalescu, and S. Furuta, "NO<sub>x</sub> removal process using pulsed discharge plasma", in Conf. Rec. IEEE IAS Annu. Meeting, 1993, pp. 1977-1982