

Microwave에 의한 산성가스 분해 특성

김 동 식 · 김 재 설 · 이 동 규*

한국에너지기술연구소, *충북대학교 공업화학과
(1995년 10월 21일 접수, 1996년 10월 18일 채택)

The Characteristics of Sour Gas Decomposition by Microwave

Dong-Sik Kim, Jae-Surl Kim, and Dong-Kyu Lee*

Korea Institute of Energy Research, Taejon 305-343, Korea

*Dept. of Ind. Chem. Eng. Chungbuk National University, Chungju 360-763, Korea

(Received October 21, 1995, Accepted October 18, 1996)

요 약 : 쌍극자물질에 전자파를 조사하면 그 파동의 변화에 따라 분자가 진동하며, 이웃 분자와 마찰을 일으켜 물질 내부로부터 가열되는 독특한 현상을 보인다. 따라서 고체인 전자파흡수체에 흡착시킨 쌍극자 기체를 microwave energy로 쉽게 파괴할 수 있다. 연소기기 배출가스에서 산성가스 제거공정 개발을 위하여 이 방법에 의한 산성가스 분해실험을 실시하였다. Calcined char는 전자파흡수체 및 가스 흡착체로서의 역할을 하는데, NO와 SO₂를 함유한 표준가스를 char bed내로 통과시키면서 microwave를 조사하였다. Microwave가 조사되고 있는 20 gram의 char bed를 통과하는 동안 95% 이상의 NO와 70% 이상의 SO₂가 환경적으로 무해한 단체원소로 분해되었으며, 분해된 원소 중 산소기는 char의 기공내에서 탄소와 반응하여 CO₂를 형성하며 char의 기공도 및 표면적 증대효과를 가져왔다. 일반적인 상업적 연소공정에서 처럼 이 보다 낮은 농도에서는 거의 완전한 분해가 가능하리라 보여지며, 대기오염 방지에 좋은 방법이 되리라 믿어진다.

Abstract: Under the irradiation of the radiofrequency wave, the dipole materials vibrate as microwavic phase change. This causes friction between adjacent molecules and enables an unique characteristics of interior heating of the materials. When dipole gases are adsorbed inside of a solid radiofrequency wave absorber, the gases can be decomposed easily by the microwave energy. The decomposition of sour gases was successfully tested in this manner to develop a sour gas removal process from the combustion flue gas. The standard gas bearing NO and SO₂ was passed through and microwave was applied on the calcined char bed as the wave absorber and the gas adsorbent. It was found that more than 95% of NO and 70% of SO₂ was decomposed to the environmentally clean elements during the passage through the 20 gram char bed under the microwave impingement. The surface area and the porosity of char increased because the oxygen radicals produced from decomposed gas attacked carbon in the char capillaries and formed CO₂. For a lower concentration of sour gas, general cases in the commercial combustion processes, almost complete decomposition is believed possible and this method is surely expected to be useful for the prevention of air pollutions.

1. 서 론

석탄을 비롯한 화석연료의 연소시 연도로부터 배출

되는 산성가스(SO_x, NO_x)는 인체뿐만 아니라 각종 농수산물 및 산업시설에도 커다란 악영향을 주고 있다. 이러한 유해가스를 제거하기 위해 여러 가지 실

협적 방법이 연구되어 왔는데, 질산화물 억제를 위한 연소시 공기량 조절 및 화염온도제어방법 등과 화석 연료로부터 원천적인 황제거법 외에 연소배가스에서 제거하기 위한 습식제거법, 건식흡착법 및 선택적 촉매반응법 등이 개발되었으나[1-3], 대부분 부대시설 등의 장치비용 문제로 실용화하기에는 어려운 실정이다. 따라서 2차적 오염물질의 생성을 억제하고 손쉽고 저렴한 제거법의 개발이 시급하다. 이러한 상황에서 microwave를 이용한 산성가스분해는 매우 간단하고 부차적인 오염이 없어 유망한 해결책으로 기대된다. 본 연구에서는 calcined char를 전자파흡수체로 사용하여 이 microwave energy에 의한 NO 및 SO₂ 가스 분해실험을 실시했다.

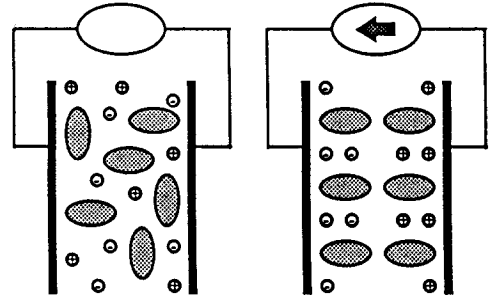
Calcined char는 미국 FMC사에서 제조한 것으로 semi-bituminous coal을 원료로 하여 황성탄을 제조하는 과정에서 700°C에서 2시간 정도 열분해하여 얻어진다. 비표면적이나 기공도 등은 황성탄 보다 다소 떨어지나 값이 싸고 전자파 흡수능이 뛰어나며, 강도가 높아 재생 및 순환이용성이 좋다. 실험이 진행됨에 따라 char는 일부 분해되어 1 cycle마다 5~10%의 질량손실이 발생되는데, 이는 외부 표면의 손실보다는 기공내 화학반응에 기인한 탄소의 유실로써 결과적으로 기공을 확장시켜 비표면적이 증대됨에 따라 흡착제로서의 흡착능을 개선하는 효과를 가져온다.

Microwave는 방송 및 통신분야에서 주로 이용되다가 산업적으로 가열 및 용해분야에 확대 적용되었다. 이를 화학반응에 이용하는 연구가 최근 대두되었는데, 공정 자체가 청정조건에서 이루어지며, 주로 고부가가치 제품 제조에 응용될 수 있어 새로운 각광 받고 있는 분야이다[4].

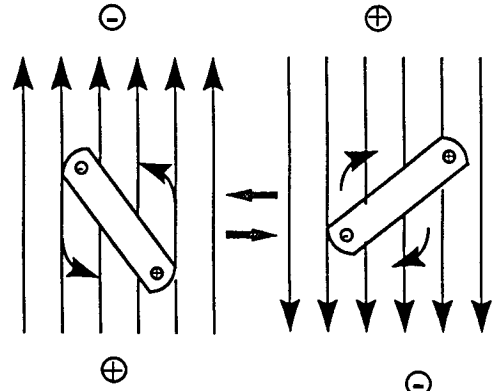
2. 가스분해이론

전자파가열은 유도가열과 유전가열로 나뉘어진다. 유도가열은 코일 속에 금속과 같은 전도체를 넣고 교류전류를 유도시켜 가열하는 방식으로 소각, 용해 등에 주로 이용된다. 본 실험에서 응용한 유전가열은 유전체를 양극판 사이에 넣고 고주파의 파장변화를 일으킬 때 유전체 자체의 발열현상을 이용하는 것이다.

모든 유전물질은 그 자체 내부에는 free radicals를 가지고 있지 않으나, 열적 교반 혹은 불순물의 존재로 공유결합이 파괴되거나 이온이 발생할 경우 이들



(a) dipole alignment of non-electric and electric fields



(b) dipole rotation under macroscopic phase change

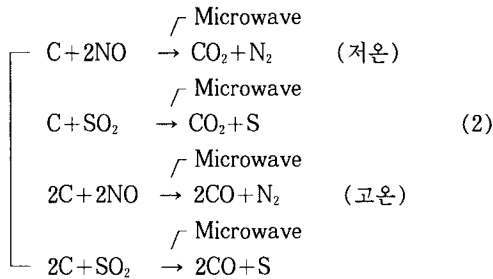
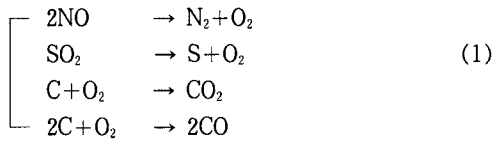
Fig. 1. Phenomenon of Dipole alignment and rotation by microwave phase change.

이 생성된다. 또 같은 양의 서로 반대되는 전하가 일정한 거리를 두고 위치하여 전기적으로 쌍극자모멘트를 갖고 있다. 이러한 물질들이 전장 또는 자장에 놓이면 전기장의 영향으로 원자나 분자내의 전하가 전기장 방향으로 재배열하게 된다. 이를 유도 쌍극자모멘트라 한다. 이러한 유도배열 현상은 주로 핵 주위에 있는 전자의 이탈작용(electronic polarization) 때문이거나 또는 분자 구조상 비등가의 전하배열로 인한 원자핵의 상대적 위치변동(atomic polarization) 때문에 발생된다. 결국 이 쌍극자의 재배열이 표면전하를 생성하고, 이것이 다시 물체 내부에 전기장을 만들면 자유전하가 이동함에 따라 높은 저항을 갖는 유전체에 전류가 흐르게 되고, Ohm의 법칙에 따라 전력의 상실 만큼 열이 발생하게 된다.

여기에서 가스가 분해되는 원리는 전기장이 주파수에 따라 진동할 때 쌍극자는 매 주기마다 두번씩 재배열 되는데, 전자파의 진동변화에 따른 분자 내 전

하의 재배열 유도가 매우 빠른 전기장의 전극변화를 따라가지 못함에 기인한 파괴현상으로 설명할 수 있다(Fig. 1 참조). 이때 발생하는 열로 인하여 분해된 원소들 중 산소는 충전물인 char의 기공내에서 탄소와 대부분 결합하여 이산화탄소를 형성한다[5].

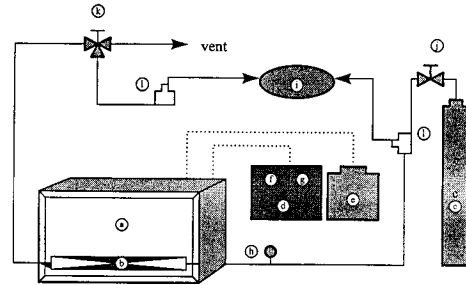
분해반응기 내에서의 주된 반응은 (1)식과 같이 나타낼 수 있으나, 여기에서는 microwave에 의한 화학반응을 직접적으로 표현하여 (2)식과 같이 나타내는 것이 이해하는 데 편리하다[6, 7]. 더 큰 생성열을 가진 이산화탄소의 발생은 생성열이 적은 일산화탄소보다 비교적 낮은 온도에서 유리하다.



3. 실험

3. 1. 실험장치

산성가스 분해실험장치는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 microwave generator, quartz reactor, standard gas tank, gas analyzer 및 control system 등으로 구성된다. Microwave generator는 2450 MHz의 주파수에 750 W 출력을 갖는 가정용 microwave oven을 외부에서 출력과 조사시간을 조절할 수 있도록 개조하였으며, 양쪽에 구멍을 내어 분해반응이 일어나는 quartz reactor를 장착하고 표준가스 주입밸브를 설치했다. 분해반응기는 석영재질로 규격은 $\phi 15 \times 600\text{mm}$ 이며, 전자파 흡수체인 char로 충전했는데, bed의 높이는 250mm로 했다. 표준가스는 N_2 를 balance gas로 한 NO(574 ppm) 및 SO_2 (1148 ppm)의 혼합가스를 사용하고, 가스분석기는 발생하는 가스를 종합적으로 분석할 수 있는 미국 BACHARACH사의 300NSX 모델을 사용했다.



- (a) Microwave generator
- (b) Reactor
- (c) Standard gas
- (d) Controller
- (e) Transmitter
- (f) Voltmeter
- (g) Amperemeter
- (h) Flowmeter
- (i) Gas analyzer
- (j) Regulator
- (k) Three way valve
- (l) Sampling valve

Fig. 2. Schematic diagram of the gas decomposition appara.

3. 2. 실험방법

전자파는 물질에 따라 흡수 또는 반사된다. 가스분자를 가열하여 단체원소로 분해하기 위해서는 전자파를 흡수하여 분자에 충격을 줄 수 있는 분위기가 조성되어야 한다. 이러한 조건을 만족시키는 물질로 본 실험에서는 유연탄(semi-bituminous coal), 무연탄(Korean anthracite), 활성탄(Norit사 제품), calcined char 등을 고려하였다. 여기에서 유연탄 및 활성탄은 전자파 흡수성이 거의 없으므로 열분해반응을 기대하기 어려우며, 무연탄과 calcined char는 전자파 흡수성에서는 비슷한 효과를 나타냈으나 기공도 면에서 calcined char가 훨씬 우수하여(무연탄의 약 5배) 다공성이며 전자파 침투가 용이한 calcined char(유연탄인 Wyoming coal을 원료로 만듦)로 선정했다 [6]. Table 1에 원료탄과 함께 조성 및 물리적 특성을 나타냈다.

충진물내로 시료가스를 통과시키며 전자파를 조사하면 출력의 변동이 일어나는데, 이는 전자파에 의하여 전자파흡수체의 성상이 변화하고 내부 온도의 상승이 전자파 흡수율에 영향을 주기 때문인 것으로 판단된다. 즉, transmitter로 발전관의 출력을 설정했다 하더라도 Fig. 3에 보여주는 바와 같이 조사 초기에는 출력이 설정값의 50% 정도 밖에 나타나지 않으나, 시간이 지남에 따라 설정값과 같은 출력을 나타

Table 1. Properties of Materials

Raw coal(Wyoming coal)	Composition(%)	Fixed carbon	48.15
		Volatile matter	43.45
		Sulfur	0.94
		Ash	7.46
	Physical properties	Surface area	1.82m ² /g
		Apparent density	1.35g/cm ³
Pretreated coal(700°C, 2hr)	Composition(%)	Fixed carbon	75.2
		Volatile matter	15.9
		Sulfur	—
		Ash	8.9
Physical properties	Surface area	7.31m ² /g	
	Apparent density	1.04g/cm ³	
Calcined char(Wyoming char)	Composition(%)	Fixed carbon	88.4
		Volatile matter	3.7
		Sulfur	—
		Ash	7.9
Physical properties	Surface area	10~100m ² /g	
	Apparent density	0.49g/cm ³	

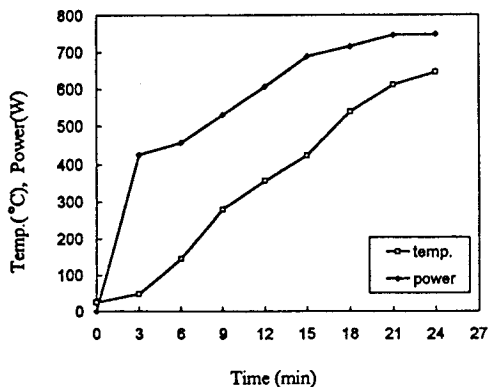


Fig. 3. Variations of the magnetron power input and the surface temperature vs. time.

낸다.

전자파 발생장치 가동 중에 반응기 내부온도의 측정이 불가능하며, 전자파 조사 범위가 균일하지 않아 국부가열이 일어나는 경우가 많으므로 반응부 온도는 가열 직후 반응기표면 3부분의 온도를 측정하여 그 평균값으로 산출했다.

실험방법은

1) tube형 quartz reactor에 calcined char(20 g)

를 충전시켜 전자파발생장치내에 수평으로 설치하고 가스공급라인을 연결한다.

2) 전자파발생장치의 출력 및 시간을 설정한다. (750 W, 25 min)

3) 가스분석기를 배기부에 연결한다.

4) 밸브를 열어 표준가스(NO+SO₂)를 일정농도 및 유량으로 유지한다.(574+1148 ppm, 2 l/min, bed내 체류시간 1.6 sec)

5) 표준가스를 반응기내로 통과시킴과 동시에 전자파발생장치를 가동시킨다.

6) 분해 후 배출되는 가스의 조성을 3분 간격으로 측정한다.

실험은 NO 가스를 기준으로 분해율이 일정하게 유지되는 시점에서 끝마쳤는데, 여기서 1 cycle로 나타낸 그 시간은 약 24분 정도였다. 항상 변화하는 반응장치 내 전자파 분포로 가열부위도 같이 불규칙해지고, 그에 따라 가스분해율도 수시로 변동을 보였다. 또한 전자파 조사전에는 char bed가 가스의 흡착제 역할을 함으로[6] 배출가스 중의 산성가스 농도가 매우 급격히 낮아지는 현상을 볼 수 있었으며, 경우에 따라서는 흡착되었다가 탈착되는 가스가 주입 표준가스와 혼합되어 전자파 조사 초기에 배출가스 중의 산성가스 농도가 일시적으로 높아지는 현상도 나

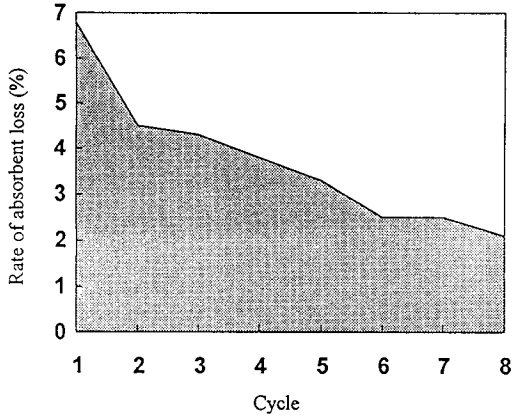


Fig. 4. Rate of absorbent loss with cycle(absorbent : char 20 g, standard gas : N₂ 2 ℓ/min, magnetron power : 750 W, 20 min/1 cycle).

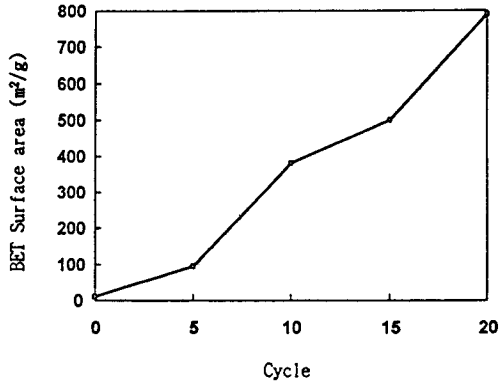


Fig. 5. Increase of BET surface area of the calcined char with cycle.

타났다. 이러한 분해과정을 거쳐 배출되는 가스는 수 세법으로 유리황을 회수하고, 나머지 CO, CO₂ 및 미 반응의 O₂, N₂ 등은 대기중에 방출시킨다.

4. 결과 및 고찰

Microwave generator는 최대 발전관 출력이 750 W이나 전자파 흡수도에 따라 출력이 달라진다. 이는 시간 경과와도 관련이 있는데, Fig. 3과 다른 분해 실험 결과에 나타난 것처럼 calcined char를 전자파 흡수제로 사용했을 때, 최초 가열로부터 9분 정도 지나면 출력이 약 500 W가 되고, 그때부터 안정적인 분해반응이 이루어지고 있다.

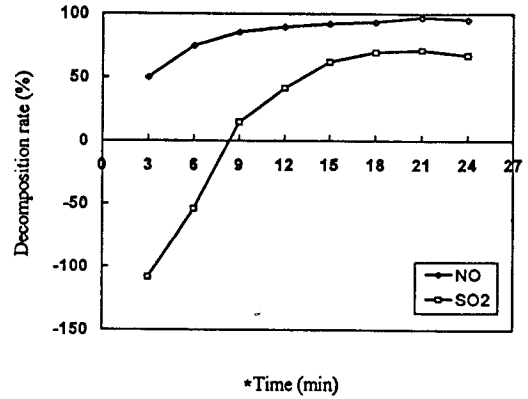


Fig. 6. Decomposition rate of sour gas through the coal and char mixture bed(absorbent : coal 10% + char 90%, 20 g, standard gas rate : 2 ℓ/min, residence time : 1.6 sec.).

Fig. 4에는 반복실험을 행하였을 때 전자파흡수제의 무게 감소율을 나타냈다. 유동층이나 이동층과 같은 연속공정의 경우 손실되는 char는 원료탄으로도 보충이 가능하나, 이러한 SO₂ 가스 발생 폭주현상을 방지하기 위하여 원료탄을 700°C 정도에서 열분해시켜 휘발분 및 유황분을 미리 제거할 필요가 있다 (Table 1 참조). 여기서 손실되는 char는 기공내 열분해반응으로 인한 탄소유실이 주 원인으로 이러한 현상은 char의 기공확장을 가져오고 비표면적을 증대시켜 흡착제로서의 이용가능성을 보여준다(Fig. 5) [8, 9].

Fig. 6와 Fig. 7은 전자파를 조사하며 시료가스를 char 및 원료탄이 혼합된 bed와 순수 char bed에 각각 주입시켜 분해한 결과이다. microwave generator 출력 변화는 반응기 크기와 전자파흡수제 종류 및 양, 그리고 시간 경과에 따라 달라진다. 시간에 따른 출력변화 영향에 대한 실험에서 NO 가스의 경우 안정적 출력을 나타내는 500~700 W 범위에서 큰 변화가 없었으나, SO₂ 가스의 경우에는 약 300 W를 정점으로 출력이 증대되면서 분해율이 다소 감소하는 경향을 보였다. Fig. 6은 전처리하지 않은 원료탄을 10% 정도 혼합했을 경우의 실험결과이다. 처음에는 표준가스 농도 이상의 SO₂ 가스가 배출되다가 시간이 지남에 따라 calcined char만 사용한 경우와 동일한 결과로 복귀함을 볼 수 있었다. 이는 유연탄속에 함유되어 있는 유황분이 전자파 조사 초기에는

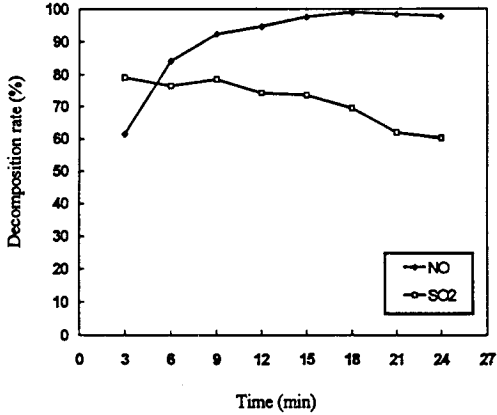


Fig. 7. Decomposition rate of sour gas through the pure char bed(adsorbent : 20 g, standard gas rate : 2 l/min, residence time : 1.6 sec.).

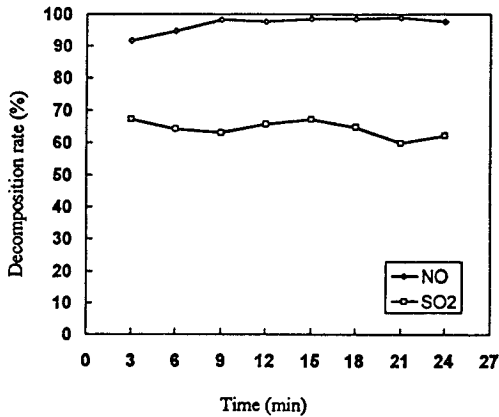


Fig. 8. Decomposition rate of sour gas(adsorbent : char 20 g, standard gas rate : 2 l/min residence time : 1.6 sec., 20 min. after initial start-up with N₂ gas).

elemental sulfur로 분해되지 않고 SO₂ 상태로 탈기되어 나오다가 전자과 흡수량이 증대되고 반응기내 온도가 일정하게 유지되면 좀 더 완전한 분해가 이루어지기 때문인 것으로 이해된다. 그러나 Fig. 7에서 처럼 이미 유황분을 제거한 char bed에서는 이러한 현상이 보이지 않았다.

Fig. 8은 전자과를 조사하며 N₂ 가스를 20분간 통과시켜 전자과발생장치의 출력과 반응기내 분위기를 Fig. 7의 실험 마지막 단계와 동일하게 유지한 후 인

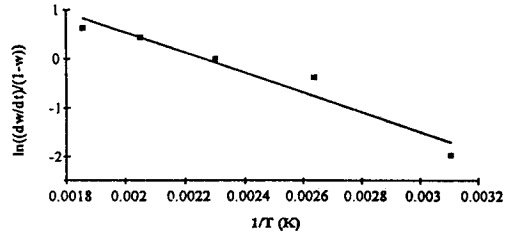


Fig. 9. Estimation of the activation energy of Char-NOx reaction.

료가스를 주입한 결과이다. Fig. 7과 비교해 볼 때 안정된 조건 하에서의 가스분해는 전체적으로 일정하게 이루어지며, 또한 char bed 높이 약 25 cm, 반응기내 가스유속을 19 cm/sec로 유지한 것을 감안하면 가스분해는 순간적 반응에 의해 이루어지는 것을 알 수 있다. Fig. 7과 Fig. 8에서 시간 경과에 따라 SO₂가 분해율 저하를 보이는 것은 NO에 비해 상대적으로 흡착 영향을 더 받는 SO₂가 생성된 고체유황분의 기공내 축적으로 흡착능이 저하되어 기공내에서의 분해율이 떨어지기 때문이라고 해석된다.

W. F. DeGroot 등[10]은 TGA(thermogravimetric analyser)법에 의한 char-NOx 열분해반응의 활성화에너지를 구하였는데, 500~650°C 범위에서 약 64 kJ/mol이었으나, 본 연구에서 char-SOx-NOx 간의 반응에 대한 활성화에너지는 분해능력이 급격히 상승하는 450°C 부근에서 Fig. 9의 도표를 이용하여 기울기를 구함으로써 얻어졌는데, Yougen 등[11]이 microwave에 의한 열화학 반응에서 char-NOx 반응에 대하여 energy balance를 취함으로써 얻은 결과인 약 17 kJ/mol과 같은 값을 나타냈다. 이는 microwave에 의한 열화학반응은 전자과 자체가 촉매적 역할을 하고 있음을 나타내는 것이다. 여기서 char 손실률과 활성화에너지간의 관계식으로써 balance식 (3)을 사용했다.

$$\ln\left[\frac{dw}{dt}(1-w)\right] = \ln k_0 - E_a/RT \quad (3)$$

여기서 w는 char의 weight loss, E_a는 activation energy, k₀는 frequency factor이다.

5. 결 론

연소 배출가스 중 대기오염을 일으키는 산성가스

분해반응실험은 NO(574 ppm)와 SO₂(1148 ppm)의 혼합가스로 이루어진 표준가스를 2ℓ/min 속도로 20 g의 전자파흡수제(calcined char bed)에 통과시키면서 전자파를 조사하여 그 분해제거율을 측정하는 방법으로 이루어졌다. 실험방법에 있어서는 실용화를 위하여 연속공정으로 실시할 경우 손실되는 전자파 흡수제의 보충문제를 고려하여 연구결과를 얻고자 했다. 여기에서 얻어진 결론은,

1) NO 가스는 95% 이상, SO₂ 가스는 70% 이상의 분해율을 얻었다. SO₂ 가스는 NO 가스에 비해 보다 안정된 화합물임으로 열분해반응이 일어나기 전에 탈기되어 낮은 분해율을 보이는 것으로 해석된다.

2) 전자파흡수제가 가열됨에 따라 약 20분 정도 경과전까지 발전관출력 증대현상이 나타났다. 이는 유전체에 유도전력이 발생되어 공급되는 전자파를 다량 흡수하기 때문이며, 그 이후에는 출력이 안정된다.

3) 열분해반응에 의한 전자파흡수제 손실률은 1 cycle에 5% 정도으로써, 연속공정에서는 이를 보충해 주어야 한다. 전처리를 하지 않은 원료탄(semi-bituminous coal)으로도 보충 가능하나 석탄 자체에 함유된 유황성분에 의한 SO₂ 가스의 배출을 억제하기 위하여 700℃ 정도에서 전처리 휘발과정을 거치는 것이 바람직하다.

4) 열분해 및 재결합 반응이 일어나 기공내 탄소 및 회분의 유실이 생긴 흡수제는 기공확장 및 비표면적 증대가 이루어져 이 공정에 의한 activated carbon 제조가 가능함을 확인했다.

5) char-bed 내에서의 열분해반응시 전자파를 도입하면 전자파 자체가 촉매작용을 함으로써 활성에너지가 낮아짐으로 분해능이 현격히 증대된다.

일반적으로 연소 배기가스 중의 산성가스 농도는 본 실험에서의 시료가스 농도보다 훨씬 낮은 것이 보통이다. 따라서 실제 연속 연소공정의 산성가스는 이 공정으로 거의 완전한 제거가 가능할 것으로 믿어지며, 대기오염 방지에 크게 활용될 것으로 기대된다. 나아가 microwave energy를 이용하여 부산물로서 손쉽게 활성탄을 제조할 수 있는 기술도 개발될 수

있을 것이다.

참고 문헌

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(1994).
2. 과학기술처, "배가스로부터 SO_x와 NO_x의 동시 제거를 위한 고효율 공정기술 개발"(1992).
3. 김성현 외, "배연탈황기술의 현황분석", *에너지 저널*, **78**(Jan. 1994).
4. Om P. Gandhi, "Microwave Engineering and Applications", Pergamon Press, Salt Lake City, Utah(1980).
5. 상공자원부, "저온 폐가스 청정 열회수 이용기술 개발에 관한 중간보고서"(1994).
6. C. Y. Cha, "Electromagnetic Technique for SO₂ and NO_x Removal from Coal Combuster Product Gas", Presentation at the Joint Symposium of American Chemical Society and Society of Automotive Engineering, Washington D. C., **23** (Aug. 1992).
7. C. Y. Cha, "Microwave Induced Reaction of SO₂ and NO_x Decomposition in the Char-bed", *Res. Chem. Intermed.*, **20**, 1, 13(1994).
8. 環境技術研究會, 石炭利用技術 マニュアル, **194** (1981).
9. Loren M. Norman and C. Y. Cha, "Production of Activated Carbon from Coal Chars Using Microwave Energy", University of Wyoming (1994).
10. W. F. DeGroot, T. H. Osterheld, and G. N. Richards, *Carbon*, **29**, 185(1991).
11. Yougen Kong and Chang Yul Cha, "Microwave Induced Regeneration of NO_x Saturated Char", *Carbon*(Feb. 1996).