

Sludge Pellet의 NOx제거특성에 미치는 온도의 영향

Effect of heating temperature to remove NOx by sludge pellet

김영주*, 박재윤*, 박홍재*, 송원섭**, 박상현*, 배명환***

(Kim.Young-ju*, Park.Jae-yoon*, Park.Hong-jae*, Song.Won-seob**, Park.Sang-hyun*, Bae.Myung-whan***)

Abstract

In this paper, in order to investigate the catalytic effect of the sludge exhausted from waterworks as heating temperature for NOx removal, we measure NO, NO₂ concentration as increasing temperature of sludge pellets and applying high voltage to sludge pellets in a quartz-glass reactor at the same time. NO initial concentration is 100ppm balanced with air gas in a mixing chamber. The gas flow is 5[ℓ/min] and the heating temperature of sludge pellets in a quartz-glass reactor is adjusted from 200[°C] to 400[°C] to investigate the effect of sludge pellets for removal NOx(NO+NO₂) as increasing temperature. BaTiO₃ pellets is filled in a packed-bed reactor for corona discharge to measure how much NOx(NO+NO₂) is removed after generating NO₂ from the packed-bed reactor. AC[60Hz] voltage is supplied to the reactor for discharge.

In the result, NO₂ concentration is decreased by sludge pellets without heating temperature for sludge pellets in case of sludge pellets done heat treatment, however NO concentration is almost the same to be compared NO initial concentration. As increasing heating temperature for sludge pellets, NO₂ adsorbed on the sludge surface done heat treatment is converted to NO by the thermal energy, so NO concentration is extremely increased by reduction decomposition of NO₂. Finally, We think the sludge is possible to use for reduction catalysts, however we need to study more about the possibility and endurance of sludge as catalysts for NOx removal.

Key Words : BaTiO₃, Sludge, Packed-bed Reactor, Quartz-glass Reactor

1. 서 론¹⁾

화력발전소, 보일러, 제철소, 소각로 및 디젤엔진 등과 같은 화석연료를 사용하는 산업설비에서 배출되는 연소가스는 질소산화물(NOx)과 황산화물(SOx)이 다량 함유되어 있으며, 매년 그 배출량이 증가하고 있다. 질소산화물은 연소과정의 고온에 공기중의 질소(N₂)와 산소(O₂)가 반응하여 생성되

고, 배기가스의 약 95[%] 정도가 NOx이며 반응성이 낮기 때문에 제거가 상당히 어렵다.¹⁾ NOx는 대기로 배출되어 대기중의 O₃, O₂, 수분 등에 의하여 NO₂, NO₃, N₂O₄, N₂O₅ 등으로 산화되지만 대부분은 NO₂이다. 이들은 공기 중에서 에어로졸 상태가 되어 산성비의 원인이 된다. 비열플라즈마(Non-thermal plasma)기술에 의해 연소가스를 처리하는 방법에는 전자빔조사(Electron beam irradiation)²⁾에 의한 것과 전기적인 방전에 의한 것이 있다. 전자빔 조사에 의한 탈질(De-NOx), 탈황(De-SOx)법은 1980년 일본의 Kawamura³⁾등에 의해 제안된 이래 상용화되어 실제 시스템에 사용되고 있다. 전자빔법은 X선의 발생을 동반하기 때

* 경남대학교 전기공학과
마산시 월영동 449번지
Fax: 055-249-2839
E-mail : jypark@kyungnam.ac.kr

** 칠서정수장
*** 경상대학교

문에 이에 대한 대책이 필요하고 가속장치 등에 높은 설비비가 소요되는 문제점이 있다. 이러한 단점을 개선하기 위하여 전기적 기체방전현상을 이용한 방전 플라즈마법이 제안되었고, 이들 방법에는 코로나방전(Corona discharge)^[4], 부분방전(Partial discharge in ferroelectric pellet layer)^[5], 펄스스트리머방전(Pulse streamer discharge)^[6,7,8,9], 연면방전(Surface discharge) 및 무성방전(Silent discharge)^[10] 등이 있으며, 이러한 방법은 전자빔에 의한 방법보다는 효율이 낮은 것으로 알려져 있으나, 소용량으로 제작하기가 용이하고 최근 펄스기술의 발전으로 인하여 상당한 효율 개선을 보이고 있다. 또한 우리가 생활하는 거의 모든 곳에서 발생하는 슬러지(sludge)는 악취, 토양오염 등 많은 문제점을 가지고 있으며, 대부분의 폐기물은 매립 또는 소각에 의해 처리되고 있다. 슬러지의 경우 두 가지 방법 모두 심각한 문제점을 가지고 있어, 대체 처리방법의 개발이 시급한 실정이다.

본 연구에서는 슬러지를 이용하여 NO_x 제거용 촉매로서의 가능성의 검증과 온도에 따른 슬러지 촉매의 영향을 연구하였다. 이를 위하여 수돗물 정수장에서 발생되는 슬러지를 사용하여 펠렛을 제작하고 NO_x (NO+NO₂)를 생성하기 위해 Packed-Bed 반응기와 온도변화에 따른 슬러지 촉매효과를 측정하기 위해서 Quartz-glass 반응기를 제작하였고, 온도변화, 유량변화, specific energy 변화에 따른 NO_x 제거 특성을 측정하고 슬러지 펠렛의 영향을 분석하였다.

2. 본 론

2.1 실험장치 및 방법

본 실험에 사용한 실험장치의 구성도는 그림 1 과 같다. 플라즈마 반응기는 내부의 방전상태를 관찰하기 쉬운 투명한 아크릴수지를 사용하여 만들었으며, 길이 170[mm], 높이 30[mm], 폭 45[mm]인 직사각형 구조이다. 전극은 직사각형의 길이방향 양변의 아크릴 평판표면에 구리박판을 부착한 평판 대 평판 구조를 사용하였고, 그 내부에 유전체를 채웠다. 이러한 반응기의 형태를 Packed-bed 형이라 하며 그 구조를 그림 2에 나타내었다. 그림에서 나타낸 바와 같이 반응기의 앞부분에는 전압이 인가될 때 강한 전계의 집중에 의해 접촉부에서 방전이 발생할 수 있도록 높은 유전율(유전율 3000)을 갖는 강 유전체인 BaTiO₃ 펠렛을 채웠고, 반응기의 뒷부분에는 인가된 온도변화에 따른 NO_x 제거용 촉매효과를 측정하기 위하여

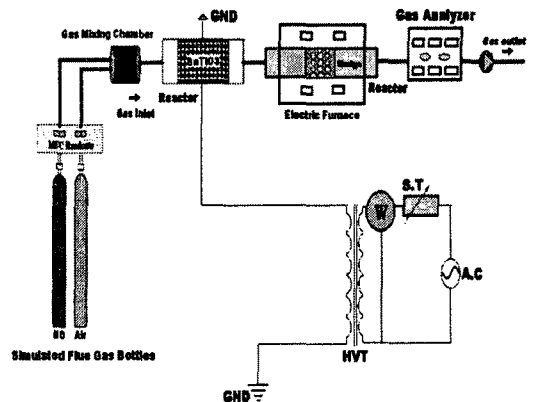


그림 1. 실험장치 구성도
Fig. 1. Experimental Setup

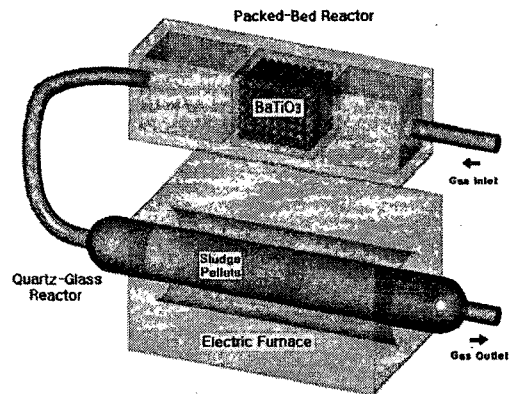


그림 2. 반응기 형상
Fig. 2. Reactor Shape

표 1. 슬러지의 구성성분
Table 1. Components of sludge

Material	Quanty	Material	Quanty
Al ₂ O ₃	39.793[%]	P ₂ O ₅	2.731[%]
SiO ₂	39.905[%]	K ₂ O	2.205[%]
Fe ₂ O ₃	7.427[%]	CaO	1.104[%]
SO ₃	3.12[%]	MgO	1.071[%]
Cl	0.747[%]	MnO	0.461[%]
Na ₂ O	0.692[%]	Br	0.103[%]
Zn	0.136[mg/l]	Cu	0.029[mg/l]
Cr	0.028[mg/l]	etc	Organic compound

Quartz-glass 반응기 내부에 슬러지 펠렛을 채웠다. 슬러지 펠렛은 수돗물 정수장의 정수과정에서 발생하는 슬러지를 평균지름이 3[mm]인 다공성인 큰 펠렛모양으로 만들고 600[°C]로 열처리한 슬러지와 다른 특별한 조치를 취하지 않고 단순히 건조한 슬러지를 사용하여 촉매효과를 측정하였다. 슬러지 성분은 표 1에 나타내었다. 표에서 보는바와 같이 슬러지는 금속산화물 및 금속분자와 주로 유기화합물로 구성되어 있으며, 전체적으로는 제올라이트의 구성성분과 유사한 것으로 나타났다. 인가되는 전압은 네온트랜스를 사용하여 주파수가 60Hz인 AC고전압을 인가하였고, 가스의 유량은 MFC(Mass Flow Controller)를 사용하여 조절하였다. 총 혼합가스의 유량은 5[ℓ/min]이고, 실험을 위한 NO 초기농도는 농도가 2000[ppm]인 NO 가스에 공기를 사용하여 100[ppm]으로 희석하여 실험하였다. 실험 전·후의 NO 및 NO₂가스의 농도는 초정밀 가스분석기인 Green Line MK2를 사용하여 측정하였고, 또한 온도의 영향을 측정하기 위해 Quartz-glass 반응기를 전기로 속에 넣어 온도를 200[°C]~400[°C]로 변화시켜 반응 전후의 NO_x(NO+NO₂)농도를 측정하였다.

2.2. 실험결과 및 고찰

2.2.1 온도변화에 따른 슬러지의 촉매효과

그림 3은 NO가스를 공기와 희석하여 가스의 총 유량을 5[ℓ/min]으로 하고 NO 및 NO₂ 초기농도를 각각 65, 75[ppm]으로 하였을 때 슬러지의 온도증가에 따라 NO, NO₂농도변화를 나타낸 것이다. 이때 사용된 슬러지는 진공히터를 사용하여 600[°C]에서 1시간 열처리한 슬러지를 사용하였다. 그림에서와 같이 온도가 증가함에 따라 NO의 농도는 증가하고 NO₂농도는 감소하였으며, NO₂의 감소량만큼 NO가 증가하였다. 즉, 슬러지 촉매에서 NO₂가 NO로 환원 분해됨을 알 수 있었다. 이러한 이유는 슬러지 구성성분인 금속성분들이 산화되어 NO₂를 NO로 환원분해 시키는 것으로 사료된다. 그림 4는 온도변화에 따라서 슬러지가 없는 경우에 반응기 내의 온도 변화에 따른 NO, NO₂ 농도변화를 분석하였다. 그림 3과 동일한 조건에서 슬러지만 제거하고, 총 유량을 5[ℓ/min]하였다. NO, NO₂의 초기농도가 각각 65, 75[ppm]일 경우 온도변화에 따른 NO, NO₂ 농도변화를 나타낸 것이다. 반응기 내의 온도증가에 따른 기체분자의 활성화 에너지의 증가로 인하여 NO₂가 NO로 환원 분해되고, 이때의 산소 라디칼은 O₂, O₃로 변환되는 것으로

사료된다. 또한, 앞에서 나타낸 것과 같이 슬러지가 있는 경우 온도증가에 따른 NO₂가 NO로 환원 분해되는 속도가 슬러지가 없는 경우보다 빠르게 환원분해 되는 것으로 사료된다.

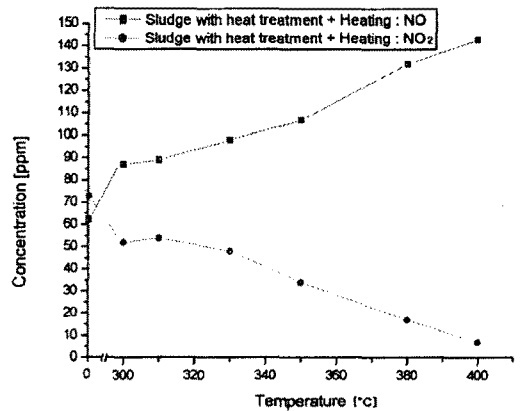


그림 3. 온도변화에 따른 NO, NO₂ 농도

Fig. 3. NO, NO₂ concentration as increasing temperature with sludge

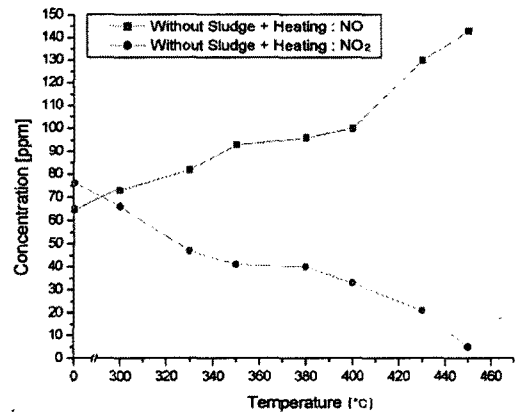


그림 4. 슬러지가 없는 경우 온도변화에 따른 NO, NO₂ 농도

Fig. 4. NO, NO₂ concentration as increasing temperature without sludge

2.2.2 슬러지에 인가된 전압의 영향

그림 5는 슬러지에 직접적으로 전기 에너지를 인가한 경우 온도변화에 따른 NO, NO₂의 농도변화를 측정하였다. Packed-Bed의 후단에 설치한

석영관 반응기내의 슬러지에 30[Wh/m³]의 에너지를 인가하였다. 앞 절에서 측정한 온도변화에 따른 실험결과와 슬러지에 전압을 인가한 경우의 실험결과가 거의 비슷한 경향을 나타내지만 NO가 다량 발생되는 것으로 나타났다. 그림 5에서와 같이 슬러지에 인가된 전압의 유무에 따른 NO₂농도의 변화는 거의 없으나, NO농도는 전압이 인가된 경우가 높게 나타났다. 이는 슬러지에 인가된 에너지(전압)가 공기 중에 포함된 활성산소의 반응을 활성화시켜 NO의 농도가 증가하는 것으로 사료된다.

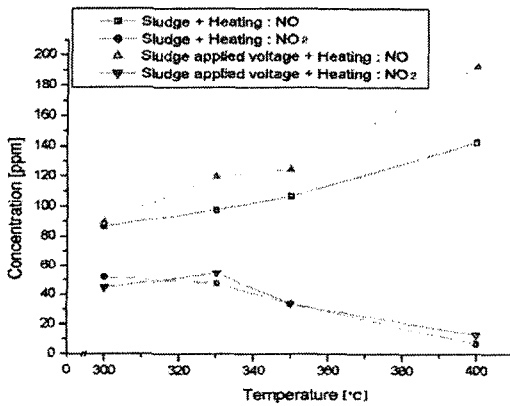


그림 5. 온도변화에 따른 인가전압의 영향
Fig. 5. Effect on applied voltage to sludge as increasing temperature

2.2.3 슬러지의 열처리 영향

그림 6은 슬러지를 열처리하지 않고 전기 오븐을 사용하여 50[°C]에서 3일간 건조 처리한 슬러지를 사용하여 앞에서와 같이 온도변화에 따른 NO, NO₂농도를 측정하였다. 그림에서와 같이 열처리되지 않은 슬러지를 사용하였을 때 NO₂농도는 거의 감소하였으나, NO농도는 상당히 증가하였다. 이러한 이유는 NO₂가 열에너지에 의해 분해되어 NO로 변환되는 것으로 사료된다. 또한 산소 라디칼들은 슬러지의 증감속 및 유기물로 인하여 다량의 CO와 NO같은 부산물이 생성되었다.

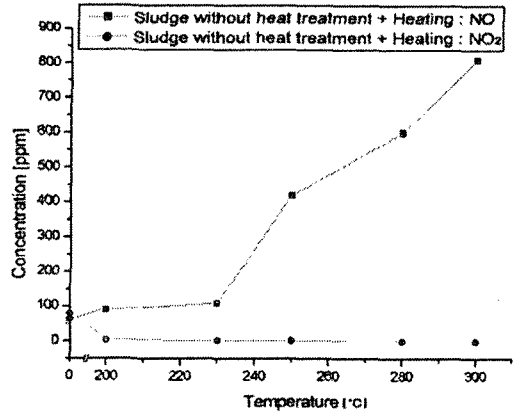


그림 6. 온도변화에 따른 열처리하지 않은 슬러지의 경우
Fig. 6. NO, NO₂ Concentration of using sludge without heat treatment as increasing heating temperature

3. 결론

BaTiO₃-Sludge hybrid packed bed형 플라즈마 반응기에서 NO_x제거특성 및 온도변화에 따른 NO_x제거에 미치는 슬러지 펠렛의 영향을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 슬러지 표면에 흡착되었던 NO₂는 환원분해되고, 일부는 온도가 증가함에 따라 NO로 환원되는 것으로 사료된다.

(2) 600[°C]에서 열처리한 슬러지는 온도의 증가에 따라 NO₂농도는 350[°C]이상에서 급격히 줄어들었고, NO의 농도는 증가하였다. NO₂가 열에너지에 의해 NO로 환원되는 것으로 사료된다.

(3) 열처리를 하지 않은 슬러지의 경우, 200[°C] 정도에서 다량의 CO, NO등과 같은 부산물이 생성되었다.

따라서 정수장 슬러지는 위의 실험결과와 같이 NO_x(NO₂)제거용 환원촉매로서 사용 가능함을 알 수 있었으며, 가스조성에 따른 농도변화 및 슬러지 촉매의 신뢰성과 내구성 검증이 필요한 것으로 사료된다.

감사의 글

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

surface/silent discharge plasma reactor”, 放電
플라즈마による가스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.

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. 345~389, 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플라즈마가스處理", 放電 플라즈마による가스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, Hiroshilto ,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, 박재운, 김건호, "펄스 스트리머 방전을 이용한 NOx 제거", 한국전기전자재료학회, Vol. 10, No.8, pp. 807-812, 1997.
- [8] 박재운, "코로나 방전 시스템을 이용한 연소가스 중의 NOx, SO2 제거", 한국전기전자재료학회, Vol. 10, No.8, pp. 830-835, 1997.
- [9] 박재운, 이재동, 고용술, 한상보, 박상현, 이덕출, "자체가 인가된 원통형 플라즈마 반응기에서 질소산화물(NOx)의 제거특성", 한국전기전자재료학회, Vol. 12, No.2, pp. 188-192, 1999.
- [10] J. S. Chang et al, "The effect of ammonia mixing concentration on the reduction of NOx in a combustion flue gas by superimposing