

이산화질소, 암모니아 및 수분의 기상반응에 의한 암모늄염 생성 거동에 관한 연구

목영선 · 이호원 · 현영진
제주대학교 공과대학 청정화학공학과

Behavior of Ammonium Nitrate Formation by the Reaction between Nitrogen Dioxide, Ammonia and Water Vapor

Young-Sun Mok, Ho-Won Lee and Young-Jin Hyun

*Department of Chemical Engineering and Clean Technology, Cheju National University,
Jeju-Do, 690-756, Korea*

This study investigates the kinetics of the gas phase reaction between nitrogen dioxide, ammonia and water vapor, and presents the appropriate ranges of the process variables such as initial NO_2 concentration, absolute humidity and reaction temperature for the effective removal of nitrogen dioxide. According to the kinetic calculations, the gas phase reaction for the removal of NO_2 takes effectively place at the water vapor content higher than 4-6 % (v/v), but further increase in the water vapor content does not significantly enhance the removal. The residence time required to achieve a desired removal efficiency of NO_2 was found to increase with the decrease in its initial concentration. Especially, the residence time required rapidly increases when the initial concentration of NO_2 is less than 100 ppm. The removal rate of NO_2 is in inverse proportion to the reaction temperature, i.e., lower temperature is favorable to promote the removal rate. The results obtained in this study may be useful for the determination of the optimal values of the process variables in non-thermal plasma technology for the removal of nitrogen oxides.

Key words : nitrogen dioxide, ammonia, water vapor, gas phase reaction, kinetics

서론

석탄 화력 발전소, 제철소와 같은 다양한 연소공정에서 배출되는 질소산화물 (NO_x)은 이산화황 (SO_2)과 더불어 산성비의 주요 원인으로 알려져 있다. 질소산화물 제거방법은 원천적으로 NO_x 생성을 억제하기 위한 연소개선방법, 후처리 방법인 배가스 탈질 방법으로 나뉘어 진다. 배가스 탈질 방법은 질소산화

물을 수용액에 흡수시키는지의 여부에 따라 습식법과 건식법으로 대별된다. 습식법은 건식법에 비해 경제성이 떨어지고 수질오염 등의 2차적 오염물질 처리가 요구되므로 건식법에 비해 상대적으로 열등한 방법으로 인식되고 있다. 건식법의 대표적인 상용화 공정은 선택적 촉매 환원법 (selective catalytic reduction, SCR)이다 (Kawamura and Shui, 1984). SCR은 배가스와 환원제를 촉매층에 동시에 통과시키면서 배가스 내의 질소산화물을 질소와 물로 선

택적으로 환원시키는 방법이다. 그러나 이러한 기존의 기술은 대량의 배가스가 성격이 전혀 다른 탈황 및 탈질 두 공정을 순차적으로 거치게 됨에 따라 초기 투자비 및 운전비의 상승, 최적 공정 결합 방법, 습식법의 폐수 배출 등이 문제점으로 지적되고 있다 (박달근, 1994). 따라서 이러한 문제점들을 개선하여 보다 경제적이며 2차 오염물질을 배출하지 않는 공정개발의 필요성이 요구되며, 기존의 공정을 단순화시키기 위해 동시 탈황, 탈질 기술 개발에 대한 연구가 세계적인 추세이다.

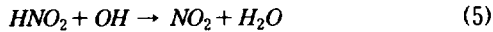
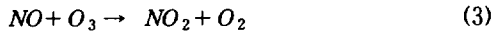
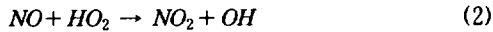
현재 개발중인 동시제거 공정은 거의 건식법으로서, 활성탄 흡착, 촉매, 전자빔 (electron-beam irradiation) 혹은 저온 플라즈마 (non-thermal plasma discharge) 를 이용하고 있다 (박달근, 1994; Civitano, 1993; Shimizu et al., 1997; Oda et al., 1998; Tokunaga et al., 1985). 이중 저온 플라즈마를 이용하는 기술은 펄스 고전압 또는 교류 고전압을 이용하여 배기가스에 방전을 일으켜 강력한 자유전자 (energetic free electrons)를 발생시키고, 이들 전자들이 배기가스 내의 질소, 산소, 수분, 이산화탄소 등과 충돌하여 반응성이 큰 활성화된 성분들을 연속적으로 생성하며, 이러한 성분들이 배기가스중의 유해물질과 반응하여 유해물질을 제거한다는 메카니즘을 가지고 있다 (Bhasavanish et al., 1993; Civitano, 1993; Yamamoto et al., 2001). 저온 플라즈마 공정에서 생성되는 주요 라디칼에는 N, O, OH, HO₂ 등이 있으며, 이들 라디칼 중에서 산화성 라디칼인 O, OH, HO₂ 와 오존 (ozone)이 플라즈마 반응에 중요한 역할을 한다 (Civitano, 1993; Lowke and Morrow, 1995; Mok and Nam, 1998). 배기가스의 NO_x는 대부분 NO로 배출되며, 플라즈마 반응기에서 이들 산화성 라디칼에 의해 NO가 NO₂로 산화된다 (Mizuno et al., 1995; Lowke and Morrow, 1995). 일단 NO가 NO₂ 형태로 산화되고 나면 배기가스에 첨가제로 주입되는 암모니아에 의해 NO₂는 질산암모늄으로 전환되어 비료로 이용될 수 있다 (Civitano, 1993; Dinelli et al., 1990; Song et al., 1996). 질산암모늄의 생성반응에는 NO₂, NH₃ 그리고 수분이 관여하는데, 이들 반응을 촉진시키기 위하여 입자상 물질을 배기가스에 주입하기도 하고, 여과포와 같은 장치를 반응기 후단에 설치

하여 불균일 화학반응 (heterogeneous phase chemical reaction)을 유도하기도 한다 (Tokunaga et al., 1985; Dinelli et al., 1990; Namba et al., 1993; Song et al., 1996). 입자상 물질이나 여과포를 공정에 추가하는 이유는 NO₂, NH₃, 수분간의 반응에 이용될 수 있도록 고체 표면을 제공하기 위함이다. 그러나, 여과포 또는 분진을 공정에 추가하는 것은 많은 문제를 야기시킬 수 있다. 최종 생성물인 질산암모늄은 흡습성이 강한 특성이 있는데, 대부분의 배기가스는 다량의 수분을 함유하고 있으므로 여과포의 눈막힘 현상이 나타날 수 있다. 그리고, 배기가스에 입자상 물질을 첨가하는 것은 중요한 대기오염물질인 분진농도를 증가시키는 결과가 되므로 집진설비의 부담을 증가시키게 된다. 따라서, 배기가스 온도나 수분함량과 같은 반응 조건을 조절하여 NO₂ 제거효율을 증가시키려는 노력이 필수적이라 할 수 있다.

대부분의 연구결과에 의하면 플라즈마 반응기에서의 산화 반응은 매우 빠르게 일어나 90 % 이상의 NO가 NO₂로 산화되는데 반해, NO₂, NH₃, 수분간의 반응은 매우 느려 NO_x (NO+NO₂)의 저감은 보통 60 %를 넘지 못한다 (Dinelli et al., 1990; Civitano, 1993; Mok and Nam, 1999; Mok et al., 2000; Jang et al., 2001). 물론 일부의 NO₂는 코로나 방전에 의해 질산 (HNO₃)로 전환되기도 하나 많은 전기에너지 소비한다. 따라서, NO_x level의 저감을 위해서는 전력만으로는 달성되기 어렵고 NO₂, NH₃, 수분간의 화학반응이 잘 일어날 수 있는 조건을 만들어 주어야 한다. 기상화학반응에 영향을 줄 수 있는 인자에는 배기가스 온도, 습도, NO₂ 농도, NH₃ 농도 등을 들 수 있다. 현재까지는 저온 플라즈마 탈질 연구가 주로 반응기 설계 및 NO 산화반응에 중점을 두고 있어, 이들 변수가 NO₂의 제거반응에 어떠한 영향을 주는지에 대한 정량적인 연구가 미흡한 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 온도, 수분, 초기 NO₂ 농도 등과 같은 변수가 NO₂의 제거반응에 어떠한 영향을 주는지 살펴보고자 한다. 전자빔 공정 또한 저온 플라즈마 공정과 유사한 과정을 거쳐 NO₂를 제거하므로, 본 연구의 결과는 전자빔 공정의 탈질효율 향상에도 기여할 수 있다.

이론적 배경

저온 플라즈마 공정에서의 질소산화물 제거 반응기구에 대한 기존의 연구는 주로 NO와 라디칼과의 반응으로 이를 설명하고 있다 (Lowke and Morrow, 1995; Yan et al., 1999; Mok et al., 2000). NO의 산화과정에는 OH, HO₂, O의 라디칼이, 환원과정에는 N 라디칼이 주로 참여하는 것으로 보고되어 있으며 (Civitano, 1993; Yan et al., 1999), 주요 반응들을 요약하면 다음과 같다:



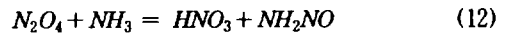
질소 라디칼 (N)은 식(7)에 의해 NO를 환원시키기도 하나, 아래와 같이 OH, HO₂, O₂ 등과 반응하여 NO를 생성시키기도 한다 (Amirov et al., 1993):



따라서, 질소 라디칼이 NO의 제거에 순수하게 미치는 영향은 거의 없고, 대부분의 NO는 NO₂로 산화된다 (Mok et al., 2000). 일부의 NO₂는 반응식 (6)에 의해 질산을 생성하기도 하나, 반응속도가 매우 느려 많은 전기에너지를 소모한다. 따라서, 저온 플라즈마 공정이나 전자빔 공정에서는 일반적으로 배기가스에 입자상 물질을 주입하거나 공정의 후단에 여과포를 설치하여 NO₂, 암모니아, 수분간의 불균일 화학반응을 일으킬 고체 표면을 제공함으로써 NO₂ 제거반응을 촉진시키는 시도를 해오고 있다 (Tokunaga et al., 1985; Dinelli et al., 1990; Namba et al.: 1993; Song

et al., 1996). 결국, 저온 플라즈마 공정의 운전전력저감은 NO를 NO₂로 산화시키는데 필요한 전력의 저감을 통해서 기대될 수 있고, 총 NO_x 저감은 NO₂, H₂O, NH₃의 화학반응속도에 달려있다고 할 수 있다.

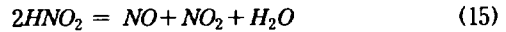
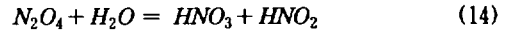
NO₂, H₂O, NH₃의 화학반응에 대한 속도론적 고찰을 위하여 이들 물질간의 기상 반응을 소반응 (elementary reaction)으로 구분하면 다음과 같다 (Mearns, and Ofozu-Asiedu, 1984):



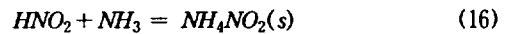
식 (11)에 의해 생성된 HNO₃는 암모니아 (NH₃)와 반응하여 질산암모늄 (ammonium nitrate, NH₄NO₃)이 될 수 있으며, 식 (12)에 의해 생성된 NH₂NO는 다음 반응에 의해 질소 (N₂)와 수분 (H₂O)으로 분해된다:



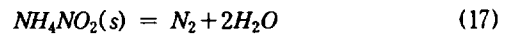
모든 배기가스에는 수분이 존재하므로 이산화질소 (NO₂)의 또 다른 제거경로는 수분에 의한 것이다.



그러나, 배기가스에 암모니아가 존재하게 되면 식 (15) 형태의 반응은 제한되고, 대신 HNO₂는 암모니아와 반응하게 된다:



반응 (16)에 의해 생성된 NH₄NO₂는 불안정한 물질로서 질소와 수분으로 분해하게 된다:



이상의 반응과정을 요약하면 Fig. 1과 같다. 저온 플라즈마 탈질 공정의 중요한 장점중의 하나는 유해한 질소산화물로부터 유익한 비료성분인 질산암모늄을 얻을 수 있다는 것이다 (Civitano, 1993). 그러나, 식 (11)에서 (17)의 반응기구에 의하면, 제거되는 NO₂의 전부가 질산암모늄으로 전환되지 않는다는 것

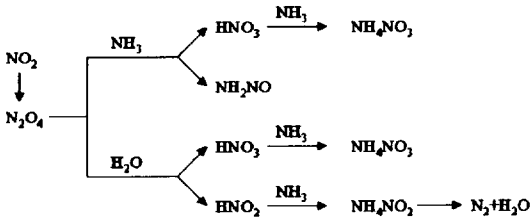


Fig. 1. Reaction mechanism of NO₂ removal in gas phase.

을 알 수 있다. 식 (12)와 (14)에 의해 생성된 질산은 암모니아와 반응하여 질산암모늄으로 전환되지만, 식 (12)에 의해 생성된 NH₂NO와 식 (16)에 의해 생성된 NH₄NO₂는 각각 식 (13)과 (17)에 의해 질소와 물로 분해된다.

질산은 암모니아와 반응하여 질산암모늄으로 전환되지만 열역학적으로 살펴보면 생성되는 질산이 전부 암모늄염으로 전환되는 것은 아니다. 질산은 암모니아와 열역학적 평형상태를 이루고 있다 (Matzing, 1991). 따라서, 작기는 하지만 일부의 질산은 항상 미반응 상태로 남아있게 된다. 즉, 열역학적 평형 이상으로 질산과 암모니아를 반응시킬 수 없다. 그러나, 대략적인 물질수지를 세워보기 위하여 생성된 질산이 완전히 질산암모늄으로 전환된다고 가정하면, 반응의 완결 후 기상반응을 통해 제거된 NO₂는 50%가 질산암모늄으로, 나머지 50%는 질소로 전환된다.

식 (12)에서 식 (17)이 일어나기 위한 개시반응은 식 (11)과 같으며 의사정상상태 (pseudo-steady state)를 가정하면, NO₂ 농도와 N₂O₄ 농도사이의 관계를 평형상수의 관점에서 다음과 같이 표현할 수 있다:

$$K_{eq} = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} \quad (18)$$

여기서 K_{eq}는 반응식 (11)의 평형상수를 나타낸다.

NO₂, H₂O, NH₃가 공존하는 시스템에서 최종적인 생성물은 질산암모늄, 질소, 수분이 되며, NO₂의 저감 속도는 다음 식에 의해 표현될 수 있다:

$$R_{NO_2} = -\frac{d[NO_2]}{dt} = k_1[N_2O_4][NH_3] + k_2[N_2O_4][H_2O] \quad (19)$$

식 (19)에서 N₂O₄ 농도를 식 (18)을 이용하여 다시 표현하면 다음과 같다:

$$[N_2O_4] = K_{eq} [NO_2]^2 \quad (20)$$

따라서, 식 (20)은 다음과 같이 변형될 수 있다:

$$R_{NO_2} = k_1 K_{eq} [NO_2]^2 [NH_3] + k_2 K_{eq} [NO_2]^2 [H_2O] \quad (21)$$

식 (21)에서 상수들을 간략화시키면 다음과 같다:

$$R_{NO_2} = k_1 [NO_2]^2 [NH_3] + k_2 [NO_2]^2 [H_2O] \quad (22)$$

여기서, k₁과 k₂는 각각 2 몰의 NO₂가 N₂O₄를 거친 후, 암모니아 또는 수분과 반응하는 속도상수들 (rate constants)이다. Mearnes와 Ofosu-Asiedu (1984)에 의하면 k₁과 k₂는 빈도인자 (frequency factor)와 활성화 에너지 (activation energy)를 이용하여 다음과 같이 표현된다.

$$k_1 = A_1 \exp(-E_1/RT) \quad (23)$$

$$k_2 = A_2 \exp(-E_2/RT) \quad (24)$$

여기서, A_i는 빈도인자 (frequency factor), E_i는 활성화 에너지 (activation energy), R은 기체상수, T는 절대 온도를 나타낸다. 반응속도상수 k₁과 k₂에 대한 빈도인자와 활성화에너지는 Table 1에 요약되어 있다 (Mearnes and Ofosu-Asiedu, 1984). Table 1에 따르면 N₂O₄와 NH₃의 반응은 N₂O₄와 H₂O와의 반응보다 상대적으로 작다. 즉, N₂O₄와 NH₃의 반응속도가 N₂O₄와 H₂O의 반응속도보다 더 느리다.

식 (22)에서 (24)와 같이 표현되는 반응 속도식을 이용하여 총괄 NO₂ 저감속도를 계산할 수가 있다. 축방향 혼합 (axial dispersion)을 무시하고, 반응기에서의 흐름을 플러그 흐름 (plug flow)이라고 가정을 하면 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$-u_0 \frac{d[NO_2]}{dz} = R_{NO_2} \quad (25)$$

여기서 u₀는 가스의 평균 유속 (linear velocity), z는 길이 방향으로 임의의 위치, R_{NO₂}는 NO₂의 저감속도

Table 1. Kinetic data for the reaction of NO₂ with NH₃ or H₂O.

	Frequency factor (m ³ kmol ⁻² s ⁻¹)	Activation energy (kJ mol ⁻¹)
k ₁ with NH ₃	1.534	-45±2
k ₂ with H ₂ O	9.656×10 ²	-24.2±0.8

를 나타낸다. 임의의 위치까지 머무른 시간 τ 는 z/u_0 와 같으며 식 (25)는 다음과 같이 변형될 수 있다:

$$-\frac{d[NO_2]}{d\tau} = R_{NO_2} \quad (26)$$

식 (26)에 식 (22)을 대입하면

$$-\frac{d[NO_2]}{d\tau} = k_1[NO_2]^2[NH_3] + k_2[NO_2]^2[H_2O] \quad (27)$$

식 (27)을 온도, 체류시간 (유량, 반응기 부피), NO₂ 및 NH₃ 농도 등 다양한 조건에 대해 계산할 수 있다.

반응식 (11)부터 (17)을 이용하여 암모니아에 대한 물질수지를 세우면, 반응 후 남아있는 암모니아의 농도 [NH₃]는 초기 NH₃ 농도에서 없어진 NO₂ 농도를 빼주면 된다. 즉, 다음과 같은 식으로 표현될 수 있다.

$$[NH_3] = [NH_3]_0 - ([NO_2]_0 - [NO_2]) \quad (28)$$

식 (27)에 대해 무차원군 (dimensionless group)을 도입하여 다시 쓰면 다음과 같다:

$$-\frac{dy_{NO_2}}{dx} = x_1 y_{NO_2}^2 y_{NH_3} + x_2 y_{NO_2}^2 y_{H_2O} \quad (29)$$

여기서,

$$y_{NO_2} = \frac{[NO_2]}{[NO_2]_0}, \quad y_{NH_3} = \frac{[NH_3]}{[NO_2]_0}, \quad x = \frac{\tau}{\tau_L} \quad (30)$$

$$x_1 = k_1 \tau_L [NO_2]_0^2, \quad x_2 = k_2 \tau_L [NO_2]_0^2 \quad (31)$$

여기서, τ_L 은 가스가 반응기에 머무른 총 체류시간이다. 또한, 식 (28)에 의하여 식 (29)는 다음과 같이 변형된다:

$$-\frac{dy_{NO_2}}{dx} = x_1 y_{NO_2}^2 (C_R + y_{NO_2} - 1) + x_2 y_{NO_2}^2 y_{H_2O} \quad (32)$$

여기서, C_R은 초기 NO₂ 농도에 대한 암모니아의 주입비 (injection ratio)로써 정의되며, 다음과 같다:

$$C_R = \frac{[NH_3]_0}{[NO_2]_0} \quad (33)$$

한편, 극히 일부의 수분이 반응에 의해 소모되나, 실제로 수분의 농도변화가 거의 없을 것이므로 식 (32)에서 y_{H_2O} 는 상수로 간주할 수 있다. 식 (32)을 정리하면 다음과 같다:

$$-\frac{dy_{NO_2}}{dx} = x_1 y_{NO_2}^3 + [x_1(C_R - 1) + x_2 y_{H_2O}] y_{NO_2}^2 \quad (34)$$

식 (34)와 같은 미분방정식을 풀기 위하여 변수를 분리하면,

$$-\frac{dy_{NO_2}}{y_{NO_2}^3 + [C_R + x_2/x_1 \cdot y_{H_2O} - 1] y_{NO_2}^2} = x_1 dx \quad (35)$$

식 (35)의 해석해 (analytical solution)를 구하면 다음과 같다:

$$\left[\frac{1}{C_1 y_{NO_2}} - \frac{1}{C_1^2} \ln \frac{C_1 + y_{NO_2}}{y_{NO_2}} \right]_1^{y_{NO_2}} = x_1 [x]_0^1 \quad (36)$$

여기서 상수 C₁는 다음과 같은 상수들의 합을 통합한 것이다:

$$C_1 = C_R + \frac{x_2}{x_1} y_{H_2O} - 1 = C_R + \frac{k_2}{k_1} y_{H_2O} - 1 \quad (37)$$

식 (36)을 정리하여 다시 쓰면 다음과 같다:

$$\left[\frac{1}{C_1 y_{NO_2}} - \frac{1}{C_1} \right] - \frac{1}{C_1^2} \ln \frac{C_1 + y_{NO_2}}{C_1 + 1} \frac{1}{y_{NO_2}} \quad (38)$$

$$= x_1$$

식 (38)은 쉽게 계산될 수 있으며, 이 식을 이용하여 다양한 조건에 대한 NO₂ 제거효율을 평가할 수 있다.

실험장치 및 방법

Fig. 2는 NO₂, H₂O, NH₃ 사이의 기상 반응을 실험하기 위해 제작된 장치의 개략도이다. 반응기는 유리관(Pyrex)으로 제작되어 있고, 일정한 온도에서 실험을 하기 위하여 건조 오븐내에 반응기를 설치하였다. 유리관의 내경과 외경은 각각 2.58 cm, 3.02 cm이다. 화학반응이 일어나는 반응기의 유효길이는 48.0 cm이다.

실험에 사용된 이산화질소(NO₂)와 암모니아(NH₃)는 질소밸런스에서 부피기준으로 5.0%(v/v)인 희석가스였으며, 모사 배기가스의 주성분인 질소 및 산소와 반응기 입구에서 혼합되었다. 질소와 산소의 유량은 유량계에 의해 조절되었고, 이산화질소(NO₂)와 암모니아(NH₃)는 MFC(mass flow controller: Model

1179, MKS Instruments, Inc.)를 이용하여 정량 주입함으로써 그 농도를 조절하였다. 수분의 함량은 물의 증기압을 이용하여 다음과 같이 조절되었다. 물이 들어 있는 매스 플라스크를 일정한 온도로 유지되고 있는 항온수조(water bath)에 담가 놓은 상태에서 매스 플라스크에 질소와 산소 혼합가스를 통과시키면, 이 혼합가스는 항온수조의 온도에서 수분으로 포화된다. 가스의 총 유량은 주로 2 L/min(25°C 기준)으로 유지되었으며, 반응기의 온도는 45°C로 유지하였다. 이때 모사 배기가스의 체류시간은 7.05 sec(45°C)인 것으로 계산된다. 반응 전후의 NO₂ 농도는 Chemiluminescence NO-NO₂-NO_x Analyzer(Model 42 HR, Thermo Environmental Inc.)를 이용하여 분석을 하였다.

결과 및 고찰

1. 체류시간과 NO₂ 제거효율

Fig. 3은 70°C(343 K)에서 계산한 NO₂ 제거효율 vs. 필요한 체류시간의 관계이다. 이 그림이 의미하는 것은 저온 플라즈마 반응기에서 NO를 NO₂로 산화시켜 놓았을 때, NO₂가 NH₃ 및 H₂O와 기상반응을 통해 제거되기 위해 필요한 시간이다. 그림에서 보는 바와 같이 요구되는 NO₂ 제거율이 증가할수록 필요

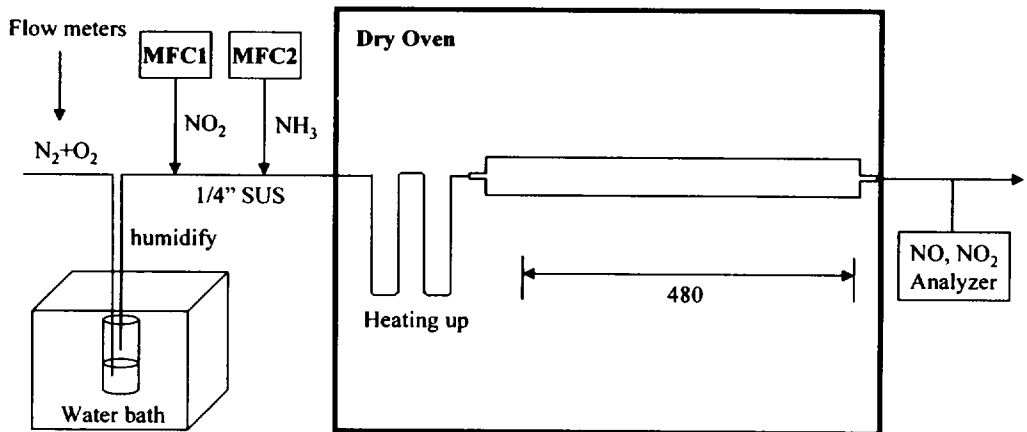


Fig. 2. Schematic diagram of the gas phase reaction system.

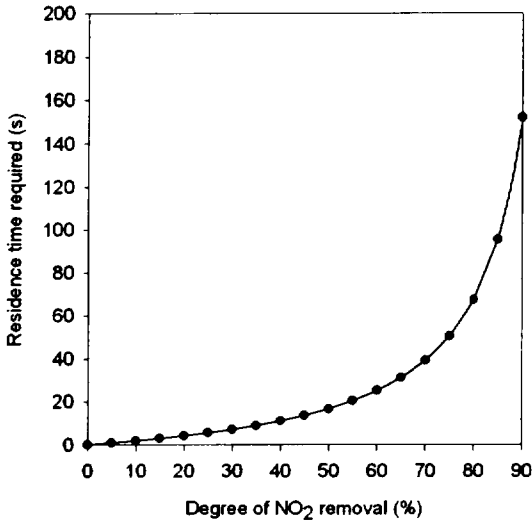


Fig. 3. Residence time required to achieve a given removal efficiency of NO₂.
(Initial NO₂: 200 ppm; NH₃: 200 ppm; humidity: 5.0 % (v/v); temperature: 343 K).

한 체류시간이 급격히 증가하고 있으며 지수함수의 모습을 보이고 있다. 즉, 원하는 NO₂ 제거효율이 증가할수록 높은 체류시간을 유지해야한다는 것을 나타낸다. 예를 들어, NO₂의 30%를 기상반응을 통해 제거하기 위해서는 약 7.2초의 체류시간이 필요하지만, 2배인 60%의 제거효율을 얻기 위해서는 25초 가량의 체류시간이 필요하다.

2. 이산화질소 농도의 영향

Fig. 4는 반응기 입구의 암모니아 농도와 온도를 일정하게 유지한 상태에서 NO₂ 초기농도를 변화시키며 NO₂ 제거량을 측정된 결과를 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이 제거된 NO₂ 양은 NO₂ 초기농도의 증가에 따라 증가한다. 식 (22)에서도 알 수 있듯이, 반응속도는 속도상수와 농도의 제곱에 의존하는 함수이므로, 농도의 증가는 반응속도의 증가로 이어진다. 즉, 반응물 (NO₂)의 농도가 증가하면 암모니아 분자와 충돌 확률이 높아져 반응속도가 증가되고, 반응속도의 증가에 따라 제거량이 증가하는 것이다. Fig. 4에는 식 (38)을 이용한 계산결과도 제시되어 있는데,

비교적 좋은 일치율을 보여주고 있다. Fig. 4의 실험결과에 의하면 7.05초라는 비교적 긴 체류시간에도 불구하고 NO₂ 제거효율이 30% 이내로 매우 낮음을 알 수 있다. 문헌에 보고된 저온 플라즈마 탈질실험에서는 대략 60% 가량의 질소산화물 저감효율이 얻어지는 것으로 보고되고 있는데 (Dinelli et al., 1990; Civitano, 1993; Mok and Nam, 1999; Mok et al., 2000; Jang et al., 2001), 이러한 차이는 불균일 화학반응 때문으로 해석된다. Civitano (1993)는 공정의 후단에 여과포를 설치함으로써 여과포 표면에서 NO₂, H₂O, NH₃의 반응이 일어나도록 유도하였으며, Tokunaga 등 (1985)은 전자빔 배가스 처리공정에 실리카 파우더와 같은 입자상 물질을 주입하여 불균일 화학반응을 위한 고체표면을 제공하였다. 배기가스에 존재하는 분진 또한 불균일 화학반응을 위한 고체표면으로 이용될 수 있는 것으로 보인다. 분진이 포함되어 있는 실제 배기가스를 사용한 Jang 등 (2001)의 실험에서는 여과포를 반응기 후단에 설치하지 않아도 60% 이상의 NO_x 저감효율이 달성될 수 있음을 보여주고 있다. 그러나, 이와 같은 불균일 화학반응이 일어날 수 없는 조건에서의 실험결과는 매우 저조한 NO_x 저감효율을 보여주고 있다 (Mok and Nam, 1999).

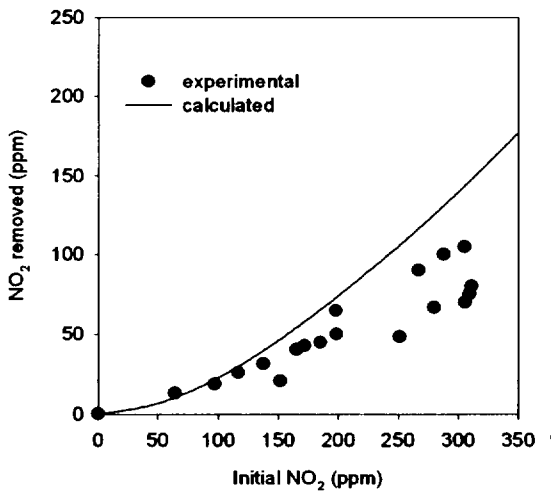


Fig. 4. Effect of initial concentration of NO₂ on the removal.
(Residence time: 7.05 sec; T: 318 K; humidity: 3 % (v/v); ammonia: 300 ppm).

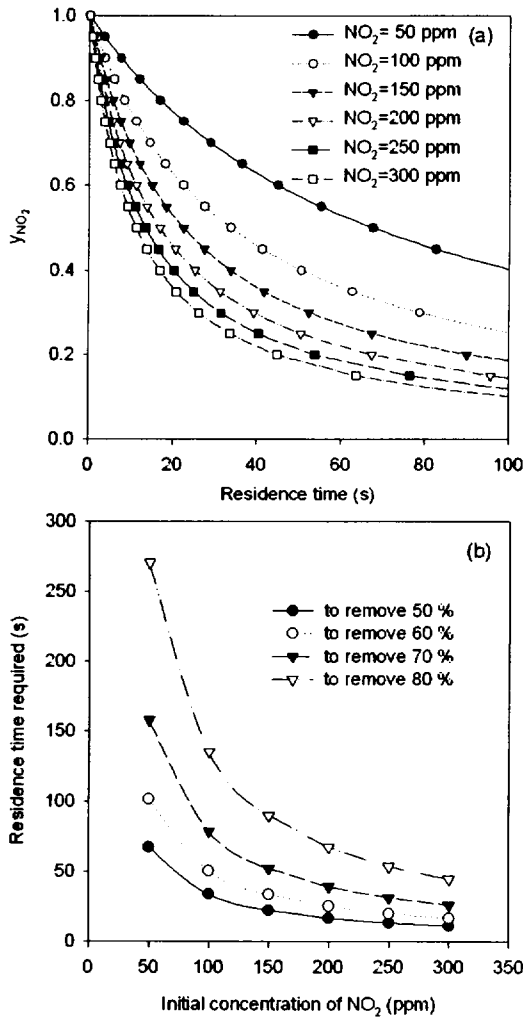


Fig. 5. Dimensionless concentration of NO₂ as a function of initial NO₂ concentration (a); and residence time required to achieve a given removal efficiency (b). ([NH₃]/[NO₂]=1.0; humidity: 5 %; reaction temperature: 343 K).

Fig. 5 (a)는 초기 NO₂ 농도의 함수로 표현된 무차원 NO₂ 농도 vs. 체류시간의 그래프이고, Fig. 5 (b)는 원하는 NO₂ 제거효율을 달성하기 위하여 요구되는 체류시간을 NO₂ 초기농도의 함수로 표현한 것이다. 이 계산에서는 암모니아와 NO₂ 농도의 비율을 항상 1.0으로, 즉, 초기 NO₂ 농도와 초기 NH₃ 농도를

같게 두고 계산을 수행하였다. 앞서 언급한 바와 같이, NO₂ 제거반응속도는 NO₂의 초기농도가 클수록 빠르므로, NO₂ 초기농도가 높을수록 동일한 체류시간에서 제거효율이 높아진다.

Fig. 5 (b)에서 50-80%의 NO₂ 제거효율을 달성하기 위하여 요구되는 체류시간을 비교해보면, NO₂ 농도가 낮아질수록 필요한 체류시간이 증가하는 것으로 보이며, 대략 NO₂ 농도가 100 ppm 이하가 되면 필요한 체류시간이 급격히 증가한다는 것을 알 수 있다. 예를 들어, 초기 NO₂ 농도가 300 ppm일 때는 50%를 제거시키려면 11초 가량의 체류시간이 필요하나 초기 NO₂ 농도가 50 ppm일 때는 무려 68초 이상의 체류시간이 필요하다. 또, 초기 NO₂ 농도가 300 ppm일 때는 70%의 NO₂를 제거시키기 위해 약 26초의 체류시간이 필요하나 초기 NO₂ 농도가 50 ppm일 때는 158초의 체류시간이 필요하다. 이와 같이 초기농도에 따라 필요한 체류시간이 급격히 증가하고 있으며, 제거효율 관점에서 본다면 낮은 농도의 NO₂를 이와 같이 기상반응을 통해 처리하는 것은 비효율적이다. Fig. 5에서 살펴보면 기상반응을 통해 처리할 수 있는 적절한 NO₂ 농도는 100 ppm 이상인 것으로 보인다. 고농도의 NO_x를 저온 플라즈마 공정으로 처리하는 것은 과도한 전력소모로 인해 비경제적이다 (Masuda and Nakao, 1990). 이 이유는 NO_x의 대부분을 차지하고 있는 NO를 NO₂로 산화시키는 것이 저온 플라즈마의 주된 역할인데, 초기 NO 농도가 높을수록 이러한 산화과정에 필요한 전기에너지가 증가하기 때문이다. 예를 들어, NO 200 ppm을 전부 NO₂로 산화시키는데 필요한 전력은 NO 100 ppm을 전부 NO₂로 산화시키는데 필요한 전력의 2배 가까이 된다. 이와 같이 전기에너지 측면에서 보면 고농도의 가스를 처리하는 것이 비경제적이며, 산화되어 생성된 NO₂의 제거효율 관점에서 보면 너무 낮은 농도의 NO₂ 가스를 기상반응을 통해 제거하는 것이 매우 비효율적이다.

3. 수분함량의 영향

Fig. 6 (a)는 수분의 함량을 2.0-12.0%(v/v)로 변화시키며 계산한 NO₂ 제거효율을 나타낸다. Fig. 6

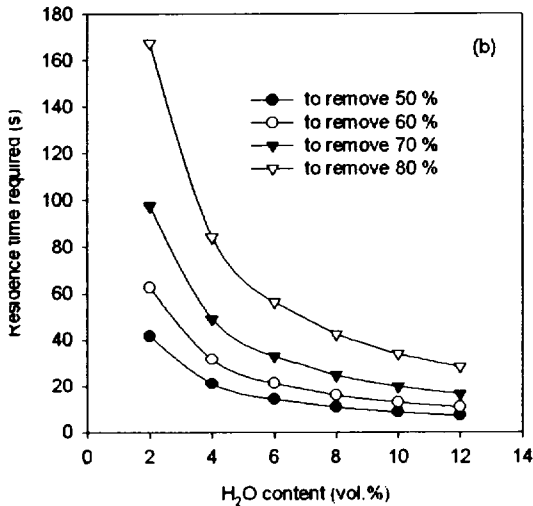
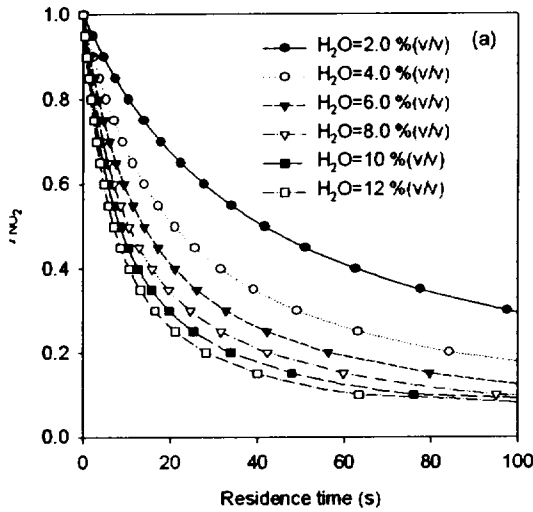


Fig. 6. Dimensionless concentration of NO_2 as functions of humidity (a), and residence time required to achieve a given removal efficiency of NO_2 (b). (Initial NO_2 : 200 ppm; NH_3 : 200 ppm; temperature: 343 K).

(a)에서 관찰되는 것처럼, NO_2 제거효율은 수분함량에 따라 비례적으로 증가하는 경향을 나타내며, 이러한 결과는 반응물의 하나로 작용한 수분의 농도증가가 NO_2 제거반응속도를 증가시켰기 때문이다. 이전의 저온 플라즈마 탈질 연구결과에 의하면 수분함량을 2%(v/v)에서 5%(v/v)로 증가시켰을 때, NO_2 농

도가 크게 감소하는 결과를 보여주었다 (Mok et al., 2000). 그러나, Fig. 6 (a)에서 보는 것처럼, 수분함량의 증가에 따른 NO_2 제거효율 증가 정도가 점차 둔화되는 것을 알 수 있다. 특히, 수분함량이 6%(v/v)를 넘어서면 NO_2 제거효율 증가에 미치는 수분함량의 영향이 매우 미미하다. 일반적으로 화력발전소에서 배출되는 배기가스는 6-8%(v/v)의 수분을 함유하고 있고, 제철소 소결공장에서 배출되는 배기가스는 약 10%(v/v)의 수분을 함유하고 있는데 (Kawanura et al., 1984; Jang et al., 2001), 이 정도의 수분은 NO_2 , H_2O , NH_3 가 충분히 반응할 수 있을 정도이다. 따라서, NO_2 제거효율을 증가시키기 위해 인위적으로 수분을 배기가스에 첨가하는 것은 큰 의미가 없다고 할 수 있다.

Fig. 6 (b)는 50%에서 80%의 NO_2 를 제거하기 위하여 요구되는 체류시간을 수분함량의 함수로 표현한 것이다. 그림에 나타난 바와 같이 수분함량이 작을수록 매우 긴 체류시간을 요구하고 있는데, 이는 NO_2 가 NH_3 및 H_2O 와 기상반응을 하는데 있어서, 수분이 반응속도에 큰 영향을 주기 때문이다. Table 1에 제시되어 있는 반응속도상수를 살펴보면, NO_2 와 수분의 반응속도상수가 NO_2 와 암모니아의 반응속도보다 약 60배 가량 큼을 알 수 있는데, 이것은 수분함량이 반응속도에 있어서 중요한 역할을 함을 의미한다. 특히, 수분함량이 4-6%(v/v) 이하로 떨어지면 원하는 제거효율을 달성하기 위해 필요한 체류시간이 급격히 증가한다. NO_2 제거효율 50%를 기준으로 살펴보면, 수분이 6.0%(v/v)일 때는 14초의 체류시간이 소요되나, 수분이 2.0%일 때는 3배 가량의 체류시간인 42초가 필요하다. 따라서, 화력발전소나 제철소 소결공장과 달리 수분함량이 낮은 NO_x 배출개소에 대해서는 수분의 첨가가 필요한 것으로 판단된다. 본 연구에서 제시하지는 않았지만, 암모니아의 농도가 NO_2 의 제거반응속도에 미치는 영향은 매우 작았는데, 이 이유는 위에 언급한 바와 같이 NO_2 와 수분의 반응이 NO_2 와 암모니아와의 반응보다 훨씬 빠르기 때문이다.

4. 반응온도의 영향

Fig. 7 (a)는 반응온도 (reaction temperature)의 함

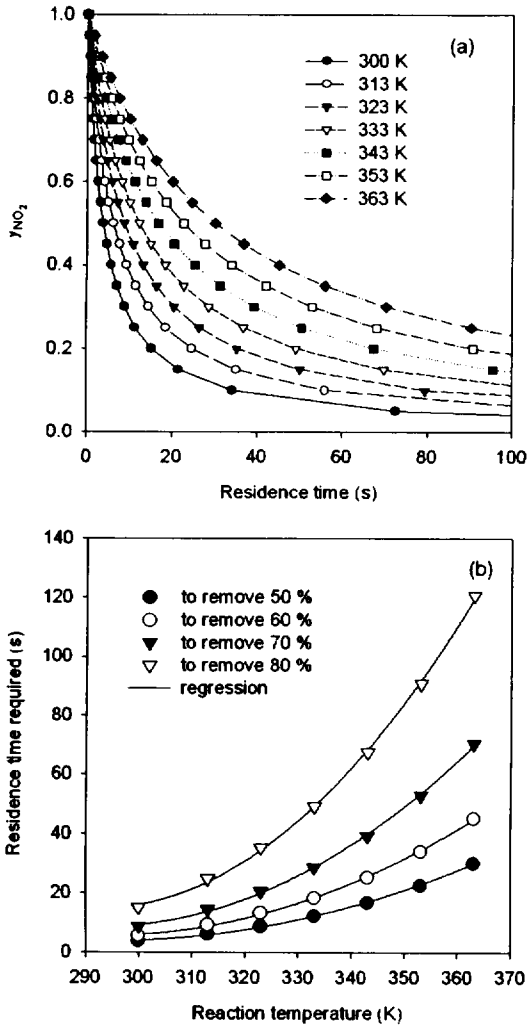


Fig. 7. Dimensionless concentration of NO₂ as a function of temperature (a); and residence time required to achieve a given removal efficiency (b). (Initial NH₃ & NO₂: 200 ppm; humidity: 5 %).

수로 표현된 무차원 NO₂ 농도 vs. 체류시간의 그래프이고, Fig. 7 (b)는 50%에서 80%의 NO₂ 제거효율을 달성하기 위하여 요구되는 체류시간을 반응온도의 함수로 표현한 것이다. Fig. 7 (a)에서 보면, NO₂의 제거속도는 온도의 증가에 따라 비례적으로 감소하고 있다. 일반적인 반응속도상수는 활성화에너지가 양수이므로, 온도의 증가에 따라 반응속도상수가 증가한

다. 그러나, NO₂와 암모니아 그리고 NO₂와 수분의 반응에서는 Table 1에 제시한 바와 같이 활성화에너지가 음수로 표현되므로, 온도의 증가는 반응속도를 감소시키게 된다. 반응온도의 증가가 NO₂ 저감효율을 감소시킨다는 것은 발전소 배기가스의 온도가 통상적으로 고온이라는 점을 생각하면 상당히 불리한 제한조건이다. 왜냐하면, 온도를 떨어뜨리기 위해서는 열교환기를 설치해야하는데 설비비용 뿐만 아니라 열교환기의 운전비용도 매우 높기 때문이다. 한편, 저온 플라즈마와 촉매 복합 시스템에서는 온도의 증가에 따라 질소산화물 저감효율이 증가하는 것으로 나타나는데 (Oda, et al., 1997; Shin et al., 2001). 이것은 촉매의 활성이 온도에 따라 증가하는 현상으로써 본 연구에서 다루고 있는 기상반응과는 무관하다.

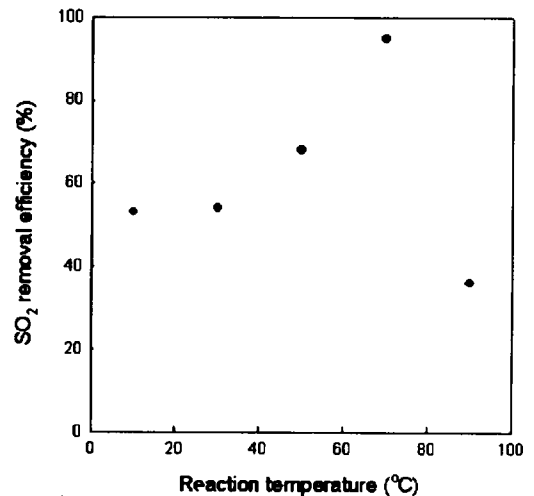


Fig. 8. Effect of reaction temperature on the removal of SO₂. (gas residence time: 1.2 sec; initial SO₂: 300 ppm; initial NH₃: 600 ppm).

Reference: Mok et al., *International Conference on Electrostatic Precipitation*, 1998.

NO₂ 제거에 필요한 배기가스 체류시간은 온도에 따라 지수적으로 증가하고 있다. Fig. 7 (b)에 의하면 NO₂를 50% 제거하기 위해서는 상온 (300 K)에서 약 3.8 초의 비교적 짧은 체류시간을 필요로 하나 온도가 23 K만 증가되어도 2배 이상의 체류시간인 8.8 초 가량이 필요하다. 즉, 반응을 위한 공간이

2배 이상 커져야 하거나 배기가스 유량을 절반 이하로 줄여야 한다. 또한, 원하는 NO₂ 제거효율이 높을수록 Fig. 7 (b)에서 각각의 곡선의 기울기는 점점 더 커지는데, 이 결과는 원하는 제거효율이 높을 때 온도의 증가는 점점 더 불리한 반응조건이 된다는 것을 의미한다. 따라서, 고효율의 NO_x 제거를 위해서는 반드시 배기가스 온도를 감소시켜야 할 필요성이 있다. 한편, 대부분의 배기가스는 질소산화물과 이산화황이 공존하고 있어 적절한 반응온도의 결정에는 이산화황의 제거효율도 동시에 고려해야 한다. 반응온도에 따른 이산화황 제거효율은 Fig. 8에 제시된 바와 같이 약 333-343 K 근처에서 최적인 것으로 보고되고 있는데, 이산화황과 질소산화물을 동시에 처리하기 위해서는 반응 온도를 이 온도 범위 이하로 유지시키는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

결론

본 연구에서는 NO₂, 수분 그리고 암모니아간의 기상반응 속도에 대한 속도론적 접근을 시도하여, 적정범위의 초기 NO₂ 농도, 수분함량, 반응온도를 제시하였다. Fig. 5와 Fig. 6의 계산결과에 따르면, 수분함량은 4-6%(v/v) 이상은 되어야 NO₂ 제거를 위한 기상반응이 효율적으로 일어나고, 초기 NO₂ 농도가 100 ppm 이하로 작으면 원하는 제거효율 달성에 필요한 체류시간이 급격히 증가하는 것으로 나타났다. Fig. 7에 따르면, 반응온도가 낮을수록 NO₂ 제거에 유리한 것으로 나타났다. 저온 플라즈마 공정에서 NO_x 저감효율이 낮은 것은 NO₂, 수분, 암모니아의 반응속도가 낮아 긴 체류시간을 필요로 하기 때문이며, 원하는 제거효율이 높을수록 필요한 체류시간이 급격히 증가하는 것으로 계산되었다. 실제 저온 플라즈마 공정이나 전자빔 공정은 불균일 화학반응을 이용하고 있어 본 연구에서 도출된 체류시간보다 더 짧은 시간에 원하는 반응이 일어나지만, 초기 NO₂ 농도, 수분함량, 반응온도와 같은 변수의 상대적인 영향은 실제 공정에도 중요하게 이용될 수 있다.

참고문헌

- 박달근. 1994. 배연탈황 · 탈질 동시처리기술. 첨단환경기술, 2(2): 25-31.
- Amirov, R. H., E. I. Asinovsky, I. S. Samoilov and A. V. Shepelin. 1993. Experimental studies on NO removal from methane combustion products using nanosecond corona discharge. In: *Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control: Part B*. Springer-Verlag, Berlin, Germany, pp. 149-164.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson Jr., J. A. Kerr, J. Troe. 1992. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement IV. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 21(6): 1125-1568.
- Bhasavanish, D., S. Ashby, C. Deeney and L. Schlitt. 1993. Flue gas irradiation using pulsed corona and pulsed electron beam technology. *Proc. 9th IEEE Pulsed Power Conf.*, Albuquerque, New Mexico, pp. 441-444.
- Civitano, L. 1993. Industrial application of pulsed corona processing to flue gas. In: *Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control: Part B*. Springer-Verlag, Berlin, Germany, pp. 103-130.
- Dinelli, G., L. Civitano and M. Rea. 1990. Industrial experiments on pulse corona simultaneous removal of NO_x and SO₂ from flue gas. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 26(3): 535-541.
- Jang, K. R., J. G. Shim, T. S. Park, H. M. Eum, C. M. Nam and Y. W. Han. 2001. Simultaneous removal of SO₂ and NO_x using pulsed power reactor of cylindrical type. *Proc. 3rd Int. Symp. Non-Thermal Plasma Technology for Pollution Control*, Hotel KAL, Cheju, Korea, pp. 181-186.
- Kawamura, K. and V. H. Shui. 1984. Pilot plant experience in electron-beam treatment of iron-ore sintering flue gas and its application to coal boiler flue gas clean-up. *Radiat. Phys. Chem.*, 24(1): 117-127.

- Lowke, J. J. and R. Morrow. 1995. Theory of chemical processing using pulsed precipitators. *Aust. J. Phys.*, 48: 403-409.
- Masuda, S. and H. Nakao. 1990. Control of NO_x by positive and negative pulsed corona discharges. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 26: 374-383.
- Mätzing, H. 1991. Chemical Kinetics of Flue Gas Cleaning by Irradiation with Electrons. In: *Advances in Chemical Physics, Vol. LXXX, I*. Prigogine and S. A. Rice, ed. John Wiley & Sons, pp. 315-402.
- Mearns, A. M. and K. Ofosu-Asiedu. 1984a. Kinetics of reaction of low concentration mixtures of oxides of nitrogen, ammonia and water vapor. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 34A: 341-349.
- Mearns, A. M. and K. Ofosu-Asiedu. 1984b. Ammonium nitrate formation in low concentration mixtures of oxides of nitrogen and ammonia. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 34A: 350-354.
- Mizuno, A., K. Shimizu, A. Chakrabarti, L. Dascalescu and S. Furuta. 1995. NO_x removal process using pulsed discharge plasma. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 31: 957-963.
- Mok, Y. S., I. Nam, R. W. Chang, S. W. Ham, C. H. Kim and Y. M. Jo. 1998. Application of positive pulsed corona discharge to removal of SO₂ and NO_x. *Proc. 7th Int. Conf. Electrostatic Precipitation*, Hilton, Kyungju, Korea, pp. 270-277.
- Mok, Y. S., S. W. Ham and I. Nam. 1998. Mathematical analysis of positive pulsed corona discharge process employed for removal of nitrogen oxides. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 26 (5): 1566-1574.
- Mok, Y. S. and I. Nam. 1999. Positive pulsed corona discharge process for simultaneous removal of SO₂ and NO_x from iron-ore sintering flue gas. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 27(4): 1188-1196.
- Mok, Y. S., J. H. Kim, S. W. Ham and I. Nam. 2000. Removal of NO and formation of byproducts in a positive pulsed corona discharge reactor. *Ind. Eng. Chem., Res.*, 39(10): 3938-3944.
- Namba, H., O. Tokunaga, T. Tanaka, Y. Ogura, S. Aoki and R. Suzuki, R. 1993. The study on electron beam flue gas treatment for coal-fired thermal plant in Japan. *Radiat. Phys. Chem.*, 42 (4-6): 669-672.
- Oda, T., T. Kato, T. Takahashi and K. Shimizu. 1997. Nitric oxide decomposition in air by using non-thermal plasma processing with additive and catalyst. *J. Electrostatics*, 42: 152-157.
- Oda, T., T. Kato, T. Takahashi and K. Shimizu. 1998. Nitric oxide decomposition in air by using nonthermal plasma processing with additives and catalyst. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 34(2): 268-272.
- Shimizu, K., K. Kinoshita, K. Yanagihara, B. S. Rajanikanth, S. Katsura and A. Mizuno. 1997. Pulsed-plasma treatment of polluted gas using wet-/low-temperature corona reactors. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 33(5): 1373-1380.
- Shin, D. H., S. G. Jeon, J. S. Kwon, K. H. Kim and S. H. Moon. 2001. Decomposition of NO_x by combination of non-thermal plasma and catalysts. *Proc. 3rd Int. Symp. Non-Thermal Plasma Technology for Pollution Control*, Hotel KAL, Cheju, Korea, pp. 223-227.
- Song, Y., Y. Choi, H. Kim, W. Shin, S. Keel, S. Chung, K. Choi, H. Choi, S. Kim and K. Chang, K. 1996. An experimental study of power saving technique in non-thermal plasma DeSO₂/DeNO_x process. *J. Korea Air Pollut. Res. Assoc.*, 12: 487-494.
- Tokunaga, O., H. Namba and N. Suzuki. 1985. Enhancement of removal of SO₂ and NO_x by powdery materials in radiation treatment of exhaust gases. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 36 (10): 807-812.
- Yamamoto, T., B. S. Rajanikanth, M. Nishino, M. Okubo and T. Kuroki. 2001. Characteristics of

이산화질소, 암모니아 및 수분의 기상반응에 의한 암모늄염 생성 거동에 관한 연구

the plasma reactor on diesel emission control.
12th Int. Symp. High Voltage Eng., Bangalore,
India, pp. 1287-1290.
Yan, K., T. Kanazawa, T. Ohkubo and Y. Nomoto.

1999. Oxidation and reduction processes during
NO_x removal with corona-induced nonthermal
plasma. *Plasma Chem. Plasma Proc.*, 19(3):
421-443.