

이산화질소, 암모니아 및 수분의 기상반응에 의한 이산화질소 제거 거동에 관한 연구

목영선[†] · 장경룡* · 박태성* · 김경숙* · 남인식**

제주대학교 공과대학 청정화학공학과

690-756 제주시 아라1동 1

*한국전력연구원 발전연구실 환경화학그룹

305-380 대전시 유성구 문지동 103-16

**포항공과대학교 화학공학과

790-784 포항시 남구 효자동 산 31

(2002년 1월 16일 접수, 2002년 9월 23일 채택)

Behavior of Nitrogen Dioxide Removal by the Reaction between Nitrogen Dioxide, Ammonia and Water Vapor in Gas Phase

Young Sun Mok[†], Kyung Ryong Jang*, Tae Sung Park*, Kyeong Sook Kim* and In-Sik Nam**

Department of Chemical Engineering and Clean Technology, Cheju National University, 1 Ara 1-dong, Jeju, 690-756, Korea

*Environment and Chemistry Research Group, Korea Electric Power Research Institute,

103-16 Munji-dong, Yusong-gu, Daejeon 305-380, Korea

**Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology,

San 31, Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang 790-784, Korea

(Received 16 January 2002; accepted 23 September 2002)

요 약

암모니아 첨가 저온 플라즈마 공정이나 전자빔 공정에서 NO의 산화반응을 통해 생성되는 NO₂를 효과적으로 제거하기 위한 조건을 도출하기 위하여, 문헌의 반응속도에 기초한 반응기 모델링을 통해 NO₂ 제거에 미치는 여러 가지 운전변수의 영향을 살펴보았다. 본 연구에서 운전변수로 선택한 것은 수분함량, 초기 NO₂ 농도, 반응온도 그리고 암모니아 농도이며, 각각의 운전변수에 대한 적정 범위를 결정하였다. NO₂를 효율적으로 제거하기 위해서는 배기가스의 수분함량이 4-6%(v/v) 이상은 되어야 하나, 수분함량을 더 증가시키는 것은 큰 이득이 없는 것으로 나타났다. 초기 NO₂ 농도가 100 ppm 이하로 작을 때는 원하는 제거효율 달성에 필요한 체류시간이 급격히 증가하며, 반응온도는 낮을수록 NO₂ 제거에 유리한 것으로 나타났다. NO₂ 제거 속도는 암모니아의 농도에 크게 의존하지 않는 것으로 평가되었다.

Abstract – This study reports a simple reactor modeling utilizing chemical kinetic data of the gas phase reaction between nitrogen dioxide, ammonia and water vapor in order to estimate the influences of several operating variables on the removal of NO₂ which is generated from NO by the oxidation process in a non-thermal plasma reactor or an electron-beam irradiation reactor. The operating variables chosen are water vapor content, initial concentration of NO₂, reaction temperature and ammonia concentration and the appropriate ranges of such variables were suggested. The gas phase reaction for the removal of NO₂ takes place effectively 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 NO₂ was found to rapidly increase when the initial concentration of NO₂ is less than 100 ppm. Since the removal rate of NO₂ is in inverse proportion to the reaction temperature, lower temperature is favorable to promote the reactions. The effect of ammonia concentration on the removal of NO₂ was estimated to be negligible.

Key words: NO₂, NH₃, H₂O, Kinetics, Non-Thermal Plasma, Electron-Beam Irradiation

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: smokie@cheju.ac.kr

1. 서 론

석탄 화력 발전소, 제철소와 같은 다양한 연소공정에서 배출되는 질소산화물은 황산화물과 더불어 산성비의 주요 원인으로 알려져 있다. 연소공정에서 배출되는 질소산

화물의 대부분은 일산화질소(NO)이고 황산화물의 대부분은 이산화황(SO₂)이다. 최근 들어, 이산화황과 질소산화물을 동시에 제거하기 위한 기술로 전자빔 공정(electron beam irradiation process)과 코로나 방전에 기초한 저온 플라즈마 공정(non-thermal plasma process)에 대한 연구가 국내외에서 활발하게 수행되어 왔다[1-7]. 이들 공정의 대부분은 암모니아를 반응첨가제로 사용하고 있으며, 배기가스의 이산화황과 질소산화물을 각각 질소비료인 황산암모늄과 질산암모늄으로 전환시킨다. 이산화황은 암모니아와의 반응성이 매우 높아 전자빔이나 코로나 방전 없이도 어느 정도 제거되는 것으로 알려져 있으며 보통 90% 이상의 제거효율이 얻어지나, NO의 경우는 암모니아와 반응하지 않아, NO의 제거를 위해서는 전자빔을 조사하거나 코로나 방전을 일으키는 것이 필수적이다[5, 8-9].

전자빔 공정이나 저온 플라즈마 공정에서 생성되는 주요 활성종은 O, OH, HO₂, N과 같은 라디칼, 오존 그리고 이온 성분들이 있으며, 이 중에서 산화성 라디칼인 O, OH, HO₂와 오존이 NO의 제거반응에 중요한 역할을 한다[10-12]. 이들 공정에서 NO가 제거되는 반응기구를 살펴보면 다음과 같다. NO는 O, OH, HO₂ 및 오존에 의해 비교적 쉽게 NO₂로 산화되며[11-13], NO₂는 배기가스에 주입되는 암모니아와 수분에 의해 질산암모늄으로 전환된다[5]. 또 다른 질산암모늄 생성 경로는 NO₂가 OH 라디칼에 의해 질산(HNO₃)으로 산화된 다음 암모니아와 반응하는 경로인데, NO₂를 질산으로 산화시키기 위해서는 많은 전력이 소모되고 반응도 빠르게 일어나지 않는다[11]. 따라서 생성되는 암모늄염은 거의 NO₂, 수분, 암모니아의 반응에 의한 것이라 할 수 있으며, 전기에너지의 주 역할은 NO를 NO₂로 산화시키는 것이라 할 수 있다[5].

저온 플라즈마 공정이나 전자빔 공정에서 산화 반응을 통해 NO가 NO₂로 쉽게 산화될지라도 NOx(NO+NO₂)의 저감을 위해서는 NO₂ 제거가 필수적이다. 문헌에 보고 된 바에 의하면, NO₂, NH₃, 수분간의 반응이 느리기 때문에 반응을 촉진시키기 위하여 실리카 파우더와 같은 입자상 물질을 배기가스에 주입하기도 하고, 여과포를 반응기 후단에 설치하기도 한다[4-5, 14-15]. 입자상 물질이나 여과포를 공정에 추가했을 때의 장점은 NO₂, NH₃, 수분 사이의 반응에 이용될 수 있는 고체 표면이 제공되어 불균일 화학반응(heterogeneous phase chemical reaction)이 유도된다는 것이다. 그러나 이와 같은 불균일 화학반응을 채택함에도 불구하고 대부분의 저온 플라즈마 공정이나 전자빔 공정의 NOx(NO+NO₂) 저감효율은 50-70%를 넘지 못한다[5, 8, 15-17]. 또한 여과포 또는 분진을 공정에 추가하는 것은 많은 문제를 야기시킬 수 있다[4, 14]. 최종 생성물인 질산암모늄과 황산암모늄은 흡습성이 강한 특성이 있는데, 대부분의 배기가스는 다량의 수분을 함유하고 있으므로 여과포의 눈막힘 현상이 나타날 수 있고, 배기가스에 인위적으로 입자상 물질을 첨가하는 것은 중요한 대기오염물질인 분진농도를 증가시키는 결과가 되므로 집진 설비의 부담을 가중시키게 된다.

이상에서 살펴본 바와 같이, 저온 플라즈마 공정이나 전자빔 공정에서 NOx의 저감효율을 높이기 위해서는 NO₂의 제거효율을 높이는 것이 관건이며, 이를 위해서는 NO₂ 제거 반응에 대한 면밀한 고찰이 필요하다. NO₂ 제거 반응속도에 영향을 줄 수 있는 변수로는 배기가스 온도, 습도, NO₂ 농도, NH₃ 농도 등을 들 수 있다. 현재까지는 연구의 방향이 주로 반응기 및 전기공급장치 설계 그리고 NO 산화반응에 중점을 두어 왔기 때문에, 이들 변수가 NO₂의 제거반응에 어떠한 영향을 주는지에 대한 정량적인 연구가 미흡한 실정이다. 본 연구에서는 이론적인 접근방법을 통하여 온도, 수분, 초기 NO₂ 농도, 암모니아 농도 등과

같은 변수가 NO₂의 제거반응에 어떠한 영향을 주는지 살펴보고자 하며, 효율적인 NO₂ 제거반응 조건을 위한 공정변수의 기준을 제공하는 것이 목표이다.

2. 이론적 배경

NO₂, H₂O, NH₃의 화학반응에 대한 속도론적 고찰을 위하여 이들 물질간의 기상 반응을 소반응(elementary reaction)으로 구분하면 다음과 같다[18, 19].



식 (2)에 의해 생성된 HNO₃는 암모니아와 반응하여 질산암모늄(NH₄NO₃)으로 전환될 수 있으며, NH₂NO는 다음 반응에 의해 질소와 수분으로 분해되는 것으로 알려져 있다[18, 19].



모든 배기가스에는 수분이 존재하므로 이산화질소(NO₂)의 중요한 제거경로는 다음과 같은 수분과의 반응이다.



식 (4)에 의해 생성된 HNO₂는 아래와 같이 NO와 NO₂로 분해 될 수 있다.



그러나 배기가스에 암모니아가 존재하게 되면 식 (5) 형태의 반응은 제한되고, 대신 HNO₂는 암모니아와 다음과 같이 반응한다.



반응식 (6)에 의해 생성된 NH₄NO₂는 불안정한 물질로서 질소와 수분으로 분해된다.



위의 반응과정을 요약하면 Fig. 1과 같다. 저온 플라즈마 공정이나 전자빔 공정의 중요한 장점중의 하나는 유해한 질소산화물로부터 유익한 비료성분인 질산암모늄을 얻을 수 있다는 것이다[2, 5]. 그러나 식 (1)에서 (7)의 반응기구에 의하면, 제거되는 NO₂의 전부가 질산암모늄으로 전환되지 않는다는 것을 알 수 있다. 식 (2)와 (4)에 의해 생성된 질산은 암모니아와 반응하여 질산암모늄으로 전환되지만, 식 (2)에 의해 생성된 NH₂NO와 식 (6)에 의해 생성된 NH₄NO₂는 각각 식 (3)과 (7)에 의해 질소와 물로 분해 된다. 잘 알려진 바와 같이, 식 (2)와 (4)에 의해 생성된 질산은 암모니아와 반응하여 질산암모늄으로 전환되기는 하지만, 열역학적으로 살펴보면 생성되는 질산이 완전하게 암모늄염으로 전환되는 것은 아니고, 질산은 암모니아와 열역학적 평형상태를 이루고 있다[20].

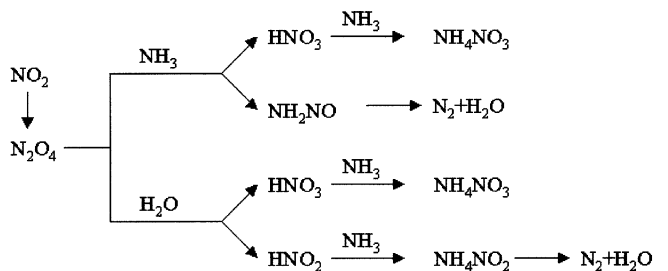


Fig. 1. Reaction mechanism of NO₂ removal in gas phase.

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

	Frequency factor (m ⁶ 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

그러나 대략적인 물질수지를 세워보기 위하여 생성된 질산이 전부 질산암모늄으로 전환된다고 가정하면, 식 (1)에서 식 (7)의 반응을 통해 제거된 NO₂는 50%가 질산암모늄으로 나머지 50%는 질소로 전환된다는 것을 알 수 있다.

식 (2)에서 식 (7)이 일어나기 위한 개시반응은 식 (1)과 같으며 의사정상상태(pseudo-steady state)를 가정하면, NO₂ 농도와 N₂O₄ 농도사이의 관계를 평형상수의 관점에서 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$K_{eq} = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} \quad (8)$$

여기서 K_{eq}는 반응식 (1)의 평형상수를 나타낸다.

위에서 살펴본 바와 같이 NO₂, H₂O, NH₃가 공존하는 시스템에서 최종적인 생성물은 질산암모늄, 질소, 수분이 되며, NO₂의 저감 속도는 다음 식에 의해 표현될 수 있다.

$$R_{NO_2} = k'_1 [N_2O_4] [NH_3] + k'_2 [N_2O_4] [H_2O] \quad (9)$$

식 (8)은 N₂O₄ 농도 관점에서 아래와 같이 다시 표현할 수 있다.

$$[N_2O_4] = K_{eq} [NO_2]^2 \quad (10)$$

식 (10)을 식 (9)에 대입하면 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$R_{NO_2} = k'_1 K_{eq} [NO_2]^2 [NH_3] + k'_2 K_{eq} [NO_2]^2 [H_2O] \quad (11)$$

식 (11)에서 상수들을 간략화 시키면 다음과 같다.

$$R_{NO_2} = k_1 [NO_2]^2 [NH_3] + k_2 [NO_2]^2 [H_2O] \quad (12)$$

여기서 속도상수에 해당하는 k₁과 k₂는 빈도인자(frequency factor)와 활성화에너지(activation energy)를 이용하여 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$k_1 = A_1 \exp(-E_1/RT) \quad (13)$$

$$k_2 = A_2 \exp(-E_2/RT) \quad (14)$$

식 (13)과 식 (14)에서 A₁과 A₂는 빈도인자(frequency factor), E₁과 E₂는 활성화에너지(activation energy), R은 기체상수, T는 절대 온도를 나타낸다. 반응속도상수 k₁과 k₂에 대한 빈도인자와 활성화에너지는 Table 1에 요약되어 있는데[18, 19], 활성화에너지가 음수로 표현되어 있는 것은 이들 반응의 반응전·후 엔탈피 변화가 0보다 크게 작은 경우에 해당된다. Table 1에 따르면 N₂O₄와 NH₃의 반응속도가 N₂O₄와 H₂O의 반응속도보다 훨씬 느리다고 할 수 있다.

식 (12)-(14)와 같이 표현되는 반응 속도식과 속도상수들을 이용하여 총괄 NO₂ 저감속도를 계산할 수가 있다. 축방향 혼합(axial dispersion)을 무시하고, 반응기에서의 흐름을 플러그 흐름(plug flow)이라고 가정하면 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$-u_0 \frac{d[NO_2]}{dz} = R_{NO_2} \quad (15)$$

여기서 u₀는 가스의 평균 유속(linear velocity), z는 길이 방향으로 임의의 위치, R_{NO₂}는 식 (12)로 표현되는 NO₂의 저감속도를 나타낸다. 임의의 위치까지 머무른 시간 τ는 z/u₀와 같으며 식 (15)는 다음과 같이

변형될 수 있다.

$$-\frac{d[NO_2]}{d\tau} = R_{NO_2} \quad (16)$$

식 (16)에 식 (12)를 대입하면,

$$-\frac{d[NO_2]}{d\tau} = k_1 [NO_2]^2 [NH_3] + k_2 [NO_2]^2 [H_2O] \quad (17)$$

식 (17)을 체류시간의 변화(유량 또는 반응기 부피의 변화), 초기 NO₂ 및 NH₃ 농도의 변화 수분함량의 변화와 같은 다양한 조건에 대해 계산할 수 있다. 또한 식 (13)과 식 (14)에서 알 수 있듯이, 반응속도상수 k₁과 k₂는 온도의 함수이므로 다양한 온도에서의 NO₂ 저감효율을 평가할 수 있다.

식 (17)을 무차원군을 도입하여 다시 표현하면 다음과 같다.

$$-\frac{dy_{NO_2}}{d\chi} = \chi_1 y_{NO_2}^2 y_{NH_3} + \chi_2 y_{NO_2}^2 y_{H_2O} \quad (18)$$

여기서

$$y_{NO_2} = \frac{[NO_2]}{[NO_2]_0}, \quad y_{NH_3} = \frac{[NH_3]}{[NO_2]_0}, \quad y_{H_2O} = \frac{[H_2O]}{[NO_2]_0} \quad (19)$$

$$\chi = \frac{\tau}{\tau_L}, \quad \chi_1 = k_1 \tau_L [NO_2]_0^2, \quad \chi_2 = k_2 \tau_L [NO_2]_0^2 \quad (20)$$

식 (20)에서 τ_L은 배기가스가 반응기에 머무른 총 체류시간(residence time)이다.

식 (1)-(7)을 이용하여 암모니아에 대한 물질수지를 세우면, 반응 후 남아있는 암모니아의 농도[NH₃]는 초기 NH₃ 농도에서 없어진 NO₂ 농도를 빼주면 된다. 즉, [NH₃]는 다음과 같은 식으로 표현될 수 있다.

$$[NH_3] = [NH_3]_0 - ([NO_2]_0 - [NO_2]) \quad (21)$$

따라서 식 (18)은 다음과 같이 변형될 수 있다.

$$-\frac{dy_{NO_2}}{d\chi} = \chi_1 y_{NO_2}^2 (C_R + y_{NO_2} - 1) + \chi_2 y_{NO_2}^2 y_{H_2O} \quad (22)$$

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

$$C_R = \frac{[NH_3]_0}{[NO_2]_0} \quad (23)$$

한편, 극히 일부의 수분이 반응에 의해 소모되기는 하나, 실제로 수분의 농도변화는 거의 없으므로 식 (22)에서 y_{H₂O}는 상수로 간주할 수 있다. 식 (22)를 정리하여 다시 쓰면 다음과 같다.

$$-\frac{dy_{NO_2}}{d\chi} = \chi_1 y_{NO_2}^3 + [\chi_1 (C_R - 1) + \chi_2 y_{H_2O}] y_{NO_2}^2 \quad (24)$$

식 (24)와 같은 미분방정식을 풀기 위하여 변수를 분리하면,

$$-\frac{dy_{NO_2}}{y_{NO_2}^3 + [C_R + \chi_2/\chi_1 \cdot y_{H_2O} - 1] y_{NO_2}} = \chi_1 d\chi \quad (25)$$

식 (25)와 같은 형태의 미분방정식의 해석해(analytical solution)는 다음과 같다.

$$\left[\frac{1}{C_1 y_{NO_2}} - \frac{1}{C_1^2} \ln \frac{C_1 + y_{NO_2}}{y_{NO_2}} \right]_1^{y_{NO_2}} = \chi_1 [\chi]_0^1 \quad (26)$$

여기서 상수 C₁은 다음과 같은 상수들의 합이다.

$$C_1 = C_R + \frac{\chi_2}{\chi_1} y_{H_2O} - 1 \quad (27)$$

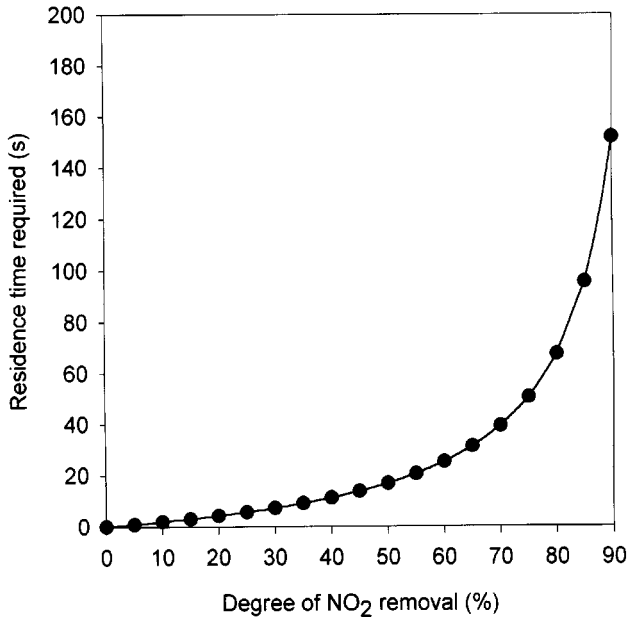


Fig. 2. Residence time required to achieve a given NO_2 removal efficiency ($[\text{NO}_2]_0$: 200 ppm; $[\text{NH}_3]_0$: 200 ppm; humidity: 5.0%(v/v); temperature: 343 K).

식 (26)을 정리하여 다시 쓰면 다음과 같다.

$$\left[\frac{1}{C_1 y_{\text{NO}_2}} - \frac{1}{C_1} \right] - \frac{1}{C_1^2} \ln \frac{C_1 + y_{\text{NO}_2}}{C_1 + 1} \frac{1}{y_{\text{NO}_2}} = \chi_1 \quad (28)$$

식 (28)은 쉽게 계산될 수 있으며, 이 식을 이용하여 다양한 조건에 대해 무차원 NO_2 농도와 체류시간의 관계를 평가할 수 있다. 식 (20)의 무차원군들은 초기 NO_2 농도, 체류시간 및 온도의 함수인 반응속도상수를 포함하고 있고, 식 (27)은 초기 NO_2 농도에 대한 암모니아의 주입비 (C_R) 및 수분함량($y_{\text{H}_2\text{O}}$)을 포함하고 있으므로, 결국 식 (28)에 의해 여러 가지 변수(초기 NO_2 농도, 수분함량, 반응온도, 초기 NH_3 농도)의 영향이 계산된다. 식 (28)의 직접적인 계산 결과는 y_{NO_2} 와 χ_1 의 관계이지만, 식 (20)에서 알 수 있듯이 χ_1 은 체류시간으로 전환될 수 있으므로 y_{NO_2} 와 체류시간의 관계가 얻어진다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 체류시간과 NO_2 제거효율

Fig. 2는 NO_2 제거효율에 대한 체류시간의 상관관계를 도시한 것이다. 식 (28)에 의해 체류시간에 따른 무차원 NO_2 농도(y_{NO_2})가 계산되므로, 제거효율은 $(1 - y_{\text{NO}_2}) \times 100(\%)$ 과 같은 식을 이용하여 쉽게 얻어진다. 저온 플라즈마 공정이나 전자빔 공정에서 NO 가 NO_2 로 산화되는 반응은 주로 투입되는 전력에 의존하지만, NO_2 가 수분 및 암모니아와의 반응을 통해 제거되어 암모늄염을 형성하기 위해서는 일정한 반응시간(체류시간)이 필요하다. Fig. 2가 의미하는 것은 저온 플라즈마 공정이나 전자빔 공정에서 NO 를 NO_2 로 산화시켜 놓았을 때, 체류시간에 따라 NO_2 제거효율이 얼마나 영향을 받는가 하는 것이다. Fig. 2의 계산은 전자빔 공정이나 저온 플라즈마 공정의 전형적인 운전조건인 343 K에서 수행되었는데, 그림에서 보는 바와 같이 달성하고자 하는 NO_2 제거효율이 높을수록 필요한 체류시간이 급격히 증가하고 있다. NO_2 제거효율에 따라 필요한 체류시간이 지수적으로 증가하는 이유는 반응속도의 감소로 해석할 수 있다. 식 (12)에서 알 수 있듯이 반응속도는 NO_2 의 농도에 비례하는데, 제거효율이 증가될수록 NO_2 농도가 감소되어 반응속도

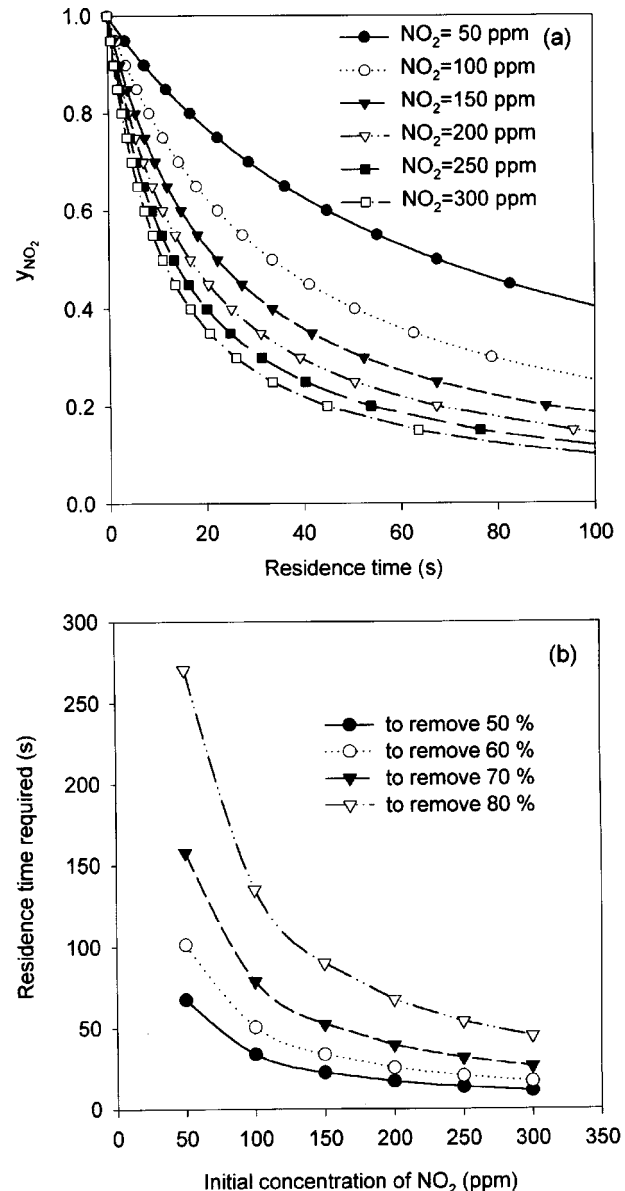


Fig. 3. Dimensionless concentration profile of NO_2 at different initial NO_2 concentrations (a), and residence time required to achieve a given removal efficiency (b). ($C_R=1.0$; humidity: 5.0%(v/v); reaction temperature: 343 K).

가 떨어지게 된다. 즉, 원하는 NO_2 제거효율이 증가할수록 훨씬 높은 체류시간이 확보되어야 한다. 예를 들어, NO_2 의 30%를 기상반응을 통해 제거하기 위해서는 약 7.2초의 체류시간이 필요하지만, 2배인 60%의 제거효율을 얻기 위해서는 약 3.5배의 체류시간인 25초가량이 필요하다.

3-2. 초기 이산화질소 농도의 영향

Fig. 3(a)는 식 (28)에 의해 계산된 무차원 NO_2 농도와 체류시간의 관계를 초기 NO_2 농도의 함수로 표현한 것이고, Fig. 3(b)는 원하는 NO_2 제거효율을 달성하기 위하여 요구되는 체류시간이 초기 NO_2 농도에 따라 어떻게 변화되는가를 나타낸 것이다. 이 계산에서는 초기 NO_2 농도와 초기 NH_3 농도를 갖게, 즉, 식 (23)의 C_R 을 1.0으로 두고 계산을 수행하였다. 앞서 언급한 바와 같이, NO_2 제거반응속도는 NO_2 의 초기농도가 클수록 빠르므로, NO_2 초기농도가 높을수록 동일한 체류시간에서 제거효율이 높아진다. Fig. 3(a)의 결과에 의하면 체류시간이 작을 때는

NO_2 저감율이 매우 저조한데 반해, 문헌에 보고 된 저온 플라즈마 NO_x 제거 실험에서는 10초미만의 짧은 체류시간에도 불과하고 대략 50-70% 가량의 질소산화물 저감효율이 얻어지는 것으로 보고 되고 있다[5, 8, 15-17]. 이러한 차이는 앞서 언급한 여과포 표면 또는 입자상 물질의 표면에서 일어나는 불균일 화학반응 때문으로 해석된다. 또한, 배기가스에 존재하는 분진도 불균일 화학반응을 위한 고체표면으로 이용될 수 있는 것으로 보인다. 분진이 포함되어 있는 실제 배기가스를 사용한 Jang 등 [17]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[11].

Fig. 3(b)에서 50-80%의 NO_2 제거효율을 달성하기 위하여 요구되는 체류시간을 비교해보면, 초기 NO_2 농도가 낮아질수록 필요한 체류시간이 증가하는 것으로 보이며, 특히 초기 NO_2 농도가 100 ppm 이하가 되면 필요한 체류시간이 급격히 증가한다는 것을 알 수 있다. 예를 들어, 초기 NO_2 농도가 300 ppm일 때는 50%를 제거시키려면 11초 가량의 체류시간이 필요하나 초기 NO_2 농도가 50 ppm일 때는 무려 68초 이상의 체류시간이 필요하다. 또, 초기 NO_2 농도가 300 ppm일 때는 70%의 NO_2 를 제거시키기 위해 약 26초의 체류시간이 필요하나 초기 NO_2 농도가 50 ppm일 때는 158초의 체류시간이 필요하다. 이와 같이 초기농도에 따라 필요한 체류시간이 급격히 증가하고 있으며, 제거효율 관점에서 본다면 낮은 농도의 NO_2 를 이와 같이 반응을 통해 처리하는 것은 비효율적이다. Fig. 5(b)에서 살펴보면 기상반응을 통해 처리할 수 있는 적절한 NO_2 농도는 100 ppm 이상인 것으로 보인다.

3-3. 수분함량의 영향

Fig. 4(a)는 수분의 함량을 2.0-12.0%(v/v)로 변화시키며 식 (28)을 이용하여 계산한 NO_2 제거효율을 나타낸다. Fig. 4(a)에서 관찰되는 것처럼, NO_2 제거효율은 수분함량에 따라 비례적으로 증가하는 경향을 나타내며, 이러한 결과는 반응물의 하나로 작용하는 수분의 농도 증가가 NO_2 제거반응속도를 증가시키기 때문이다. 앞선 연구에서도 수분함량을 2%(v/v)에서 5%(v/v)로 증가시켰을 때 NO_2 농도가 크게 감소되는 결과를 얻은 바 있다[12]. 그러나 Fig. 4(a)에서 보는 것처럼, 수분함량에 따른 NO_2 제거효율 증가 정도는 수분함량이 증가될수록 점차 둔화된다는 것을 알 수 있다. 특히, 수분함량이 6%(v/v)를 넘어서면 NO_2 제거효율 증가에 미치는 수분함량의 영향이 크지 않다. 따라서 수분함량이 6%(v/v) 이상인 배기가스의 경우는 NO_2 제거효율을 증가시키기 위해 인위적으로 수분을 첨가하는 것이 큰 의미가 없다고 할 수 있고, 수분함량이 낮은 NO_x 배출개소에 대해서는 수분의 첨가가 필요한 것으로 판단된다.

Fig. 4(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, 이 결과는 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 암모니아 농도보다 중요한 역할을 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.

3-4. 반응온도의 영향

Fig. 5(a)는 다양한 반응온도에서 식 (28)에 의해 계산된 무차원 NO_2

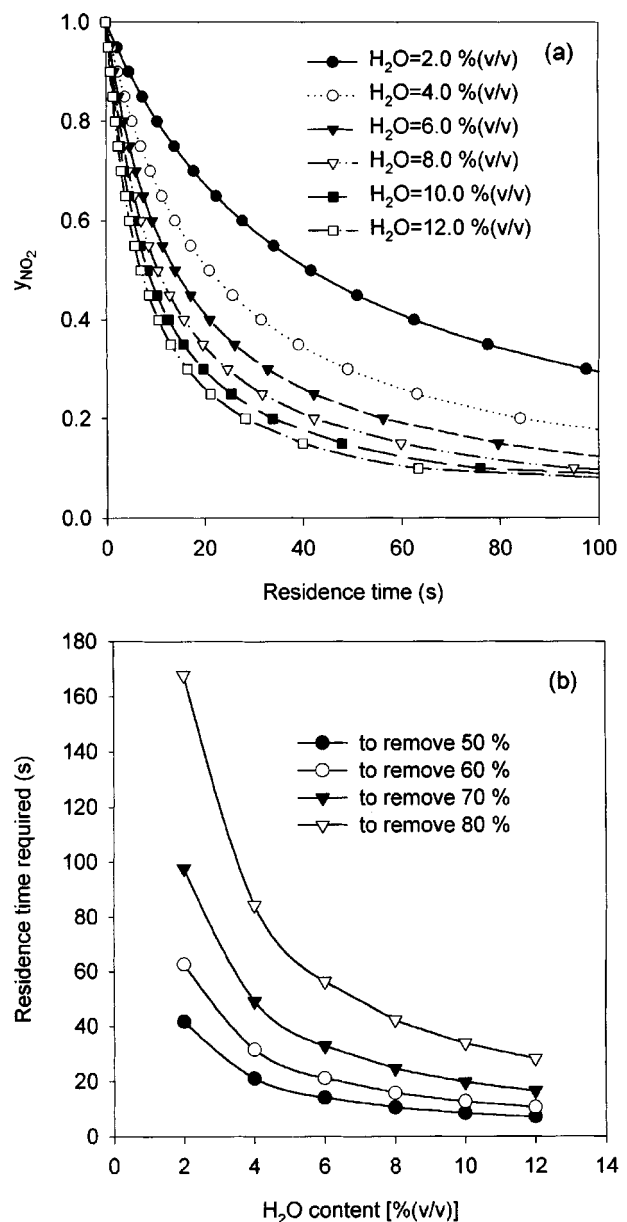


Fig. 4. Dimensionless concentration profile of NO_2 at different humidities (a), and residence time required to achieve a given removal efficiency (b). ($[\text{NO}_2]_0$: 200 ppm; $[\text{NH}_3]_0$: 200 ppm; temperature: 343 K).

농도와 체류시간의 관계를 보여주고 있으며, Fig. 5(b)는 50%에서 80%의 NO_2 제거효율을 달성하기 위하여 요구되는 체류시간을 반응온도의 함수로 나타낸 것이다. Fig. 5(a)에서 보면, NO_2 의 제거속도는 온도의 증가에 따라 비례적으로 감소하고 있다. 일반적인 반응속도상수는 활성화에너지가 양수이므로, 온도의 증가에 따라 반응속도상수가 증가한다. 그러나 NO_2 와 암모니아 그리고 NO_2 와 수분의 반응에서는 Table 1에 제시한 바와 같이 활성화에너지가 음수로 표현되므로, 온도의 증가는 반응속도를 감소시키게 된다. 반응온도의 증가가 NO_2 저감효율을 감소시킨다는 것은 발전소 배기가스의 온도가 통상적으로 고온이라는 점을 생각하면 상당히 불리한 제한조건이다. 왜냐하면, 온도를 떨어뜨리기 위해서는 열교환기를 설치해야하는데 설비비뿐 만 아니라 열교환기의 운전비용도 매우 높기 때문이다. 한편, 저온 플라즈마와 촉매 복합 시스템에서는 온도의 증가에 따라 질소산화물 저감효율이 증가하는 것으로 보고 되고 있는데[21, 22], 이것은 촉매의 활성이 온도에 따라 증가하는 현

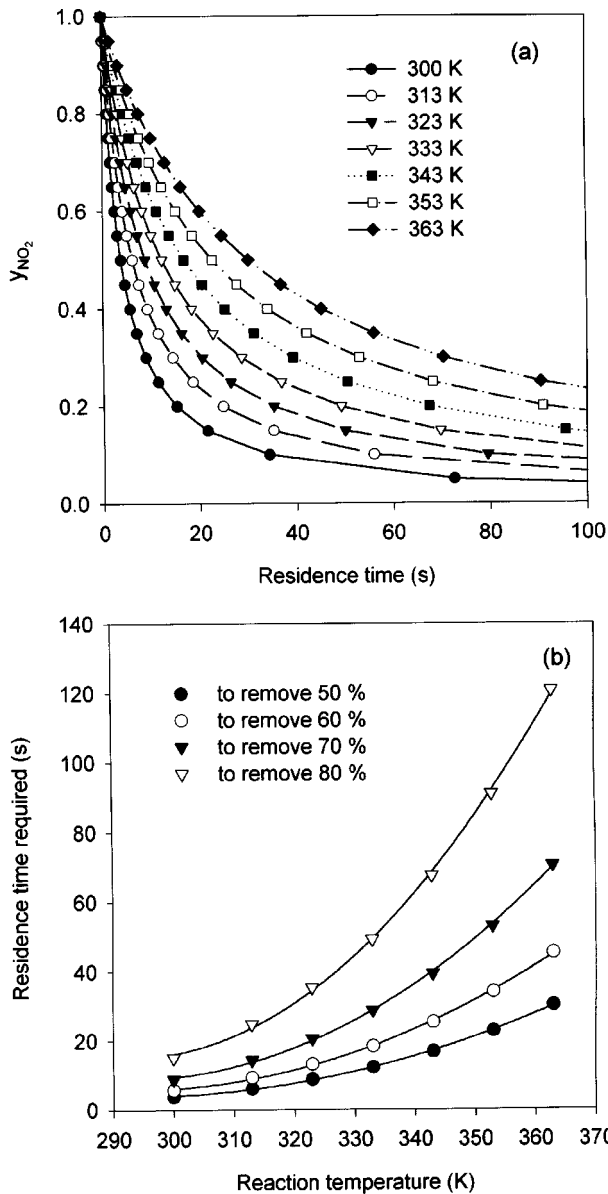


Fig. 5. Dimensionless concentration profile of NO_2 at different reaction temperatures (a), and residence time required to achieve a given removal efficiency (b). ($[\text{NO}_2]_0$: 200 ppm; $[\text{NH}_3]_0$: 200 ppm; humidity: 5%(v/v)).

상으로써, 반응경로가 다르므로 본 연구에서 다루고 있는 반응과는 관계가 없음을 밝혀둔다.

온도의 증가에 따른 반응속도 감소는 원하는 NO_2 제거효율을 달성하는데 필요한 체류시간을 증가시킨다. Fig. 5(b)에 의하면 NO_2 를 50% 제거하기 위해서는 상온(300 K)에서 약 3.8초의 비교적 짧은 체류시간이면 충분하나, 온도가 23 K만 증가되어도 2배 이상의 체류시간인 8.8초가량이 필요하다. 즉, 반응을 위한 공간이 2배 이상 커져야 하거나 배기가스 유량을 절반 이하로 줄여야 한다. 또한, Fig. 5(b)에서 원하는 NO_2 제거효율이 높을수록 각각 곡선의 기울기가 점점 더 커지는데, 이 결과는 원하는 제거효율이 높을 때 온도의 증가는 훨씬 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. 문헌에 의하면 이산화황 제거

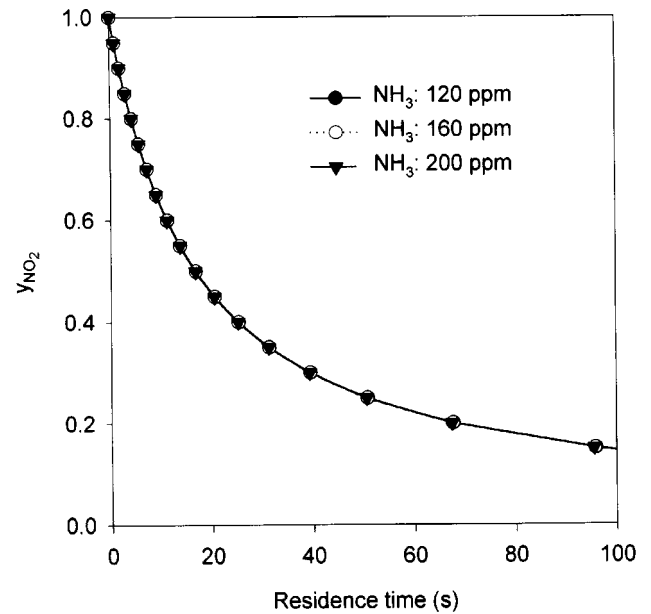


Fig. 6. Dimensionless concentration profile of NO_2 at different initial ammonia concentrations.

반응은 333-343 K 근처가 적절한 것으로 보고 되는데[2, 4, 14, 23], 이산화황과 질소산화물을 동시에 처리하기 위해서는 최소한 반응 온도를 이 온도범위 이하로 유지시키는 것이 바람직하다고 할 수 있다.

3-5. 암모니아 농도의 영향

Fig. 6은 초기 암모니아 농도가 NO_2 저감율에 미치는 영향을 식 (28)을 이용하여 계산한 결과이다. 식 (28)의 결과에 따르면, 암모니아의 농도는 NO_2 저감율에 거의 영향을 주지 못하고 있는데, 이 이유는 NO_2 와 수분의 반응속도상수가 NO_2 와 암모니아의 반응속도에 비해 매우 크기 때문이다. 그러나 암모니아 농도가 NO_2 저감속도에 영향을 주지는 못할지라도, 전자빔 공정이나 저온 플라즈마 공정의 최종적인 목표가 비료성분인 암모늄염을 생성시키는 것이므로 암모니아의 사용은 공정의 필수 조건이다[24]. 식 (1)-(7)에서 알 수 있듯이, 제거되는 NO_2 1몰당 암모니아 1몰이 소요되므로, 미반응 암모니아의 배출을 방지하기 위한 바람직한 암모니아 사용량은 NO_2 저감량과 같아야 한다. 이산화황과 질소산화물이 공존하는 계에서는 이산화황 1몰이 암모니아 2몰과 반응한다는 것을 동시에 고려하여 암모니아 사용량을 결정해야 한다.

4. 결 론

본 연구에서는 NO_2 , 수분 그리고 암모니아의 반응에 대한 속도론적 접근을 통하여, 적정범위의 초기 NO_2 농도, 수분함량, 암모니아 농도, 반응온도에 대한 기준을 제시하였다. 배기가스의 수분함량이 4-6%(v/v) 이상은 되어야 NO_2 제거를 위한 반응이 효율적으로 일어나고, 수분함량을 더 증가시키는 것은 필요한 체류시간 및 NO_2 저감율 측면에서 큰 이득이 없다. 초기 NO_2 농도가 100 ppm 이하로 작을 때, 원하는 제거효율 달성에 필요한 체류시간이 급격히 증가하므로 낮은 농도의 NO_2 를 고효율로 제거하는 것이 비효율적이라 할 수 있다. 반응온도는 낮을수록 NO_2 제거에 유리한 것으로 나타났으며, 이산화황을 동시에 제거하기 위해서는 최소한 333-343 K 이하로 배기가스 온도를 낮추어야 한다. 비료 성분의 생성을 위해서는 암모니아의 사용이 필수적이나, 암모니아의 농도는 NO_2 저감 속도에 크게 영향을 주지 못하는 것으로 나타났다.

본 연구는 불균일 화학반응을 고려하지 않았고, N_2O_4 와 수분 그리고 N_2O_4 와 암모니아의 반응을 중심으로 반응 기구를 단순화시켰기 때문에 실제 저온 플라즈마 공정이나 전자빔 공정에서 일어나는 NO_2 저감특성을 정확히 묘사하지는 못하지만, 여기서 도출된 여러 가지 변수에 대한 상대적인 영향은 향후 유사 공정의 최적 운전조건 결정을 위한 연구에 중요하게 이용될 수 있을 것으로 판단된다.

사용기호

A_1	: frequency factor defined in Eq. (13) [$m^6 \text{ kmol}^{-2} \text{ s}^{-1}$]
A_2	: frequency factor defined in Eq. (14) [$m^6 \text{ kmol}^{-2} \text{ s}^{-1}$]
C_R	: concentration ratio of NH_3 to NO_2 at initial condition [-]
E_1	: activation energy defined in Eq. (13) [kJ mol^{-1}]
E_2	: activation energy defined in Eq. (14) [kJ mol^{-1}]
k_1	: reaction rate constant of NO_2 with ammonia($k_1=k'_1 K_{eq}$) [$m^6 \text{ kmol}^{-2} \text{ s}^{-1}$]
k_2	: reaction rate constant of NO_2 with water vapor($k_2=k'_2 K_{eq}$) [$m^6 \text{ kmol}^{-2} \text{ s}^{-1}$]
k'_1	: reaction rate constant of N_2O_4 with ammonia [$m^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$]
k'_2	: reaction rate constant of N_2O_4 with water vapor [$m^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$]
K_{eq}	: equilibrium constant between NO_2 and N_2O_4 [$m^3 \text{ kmol}^{-1}$]
R_{NO_2}	: removal rate of nitrogen dioxide [$\text{kmol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$]
u_0	: linear velocity of the gas stream [m s^{-1}]
y	: dimensionless concentration of any component [-]
z	: axial distance [m]
$[]$: concentration [kmol m^{-3}]

그리스 문자

χ_1	: dimensionless reaction rate constant defined in Eq. (20) [-]
χ_2	: dimensionless reaction rate constant defined in Eq. (20) [-]
τ	: residence time up to any position, z/u_0 [s]
τ_L	: total residence time [s]
χ	: dimensionless residence time, τ/τ_L [-]

아래첨자

0	: initial condition
H_2O	: water vapor
NH_3	: ammonia
NO_2	: nitrogen dioxide

참고문헌

1. Tas, M. A., van Hardeveld, R. and van Veldhuizen, E. M., "Reactions of NO in a Positive Streamer Corona Plasma," *Plasma Chem. Plasma Proc.*, **17**(4), 371-391(1997).
2. Namba, H., Tokunaga, O., Tanaka, T., Ogura, Y., Aoki, S. and Suzuki, R., "The Study on Electron Beam Flue Gas Treatment for Coal-Fired Thermal Plant in Japan," *Radiat. Phys. Chem.*, **42**(4-6), 669-672(1993).
3. Mizuno, A., Shimizu, K., Chakrabarti, A., Dascalescu, L. and Furuta, S., "NOx Removal Process Using Pulsed Discharge Plasma," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **31**, 957-963(1995).
4. Platzer, K. H., Willibald, U., Gottstein, J., Tremmel, A., Angele, H. J. and Zellner, K., "Flue Gas Cleaning by the Electron-Beam Process(II): Recent Activities at the RDK-7 Pilot Plant, Karlsruhe," *Radiat. Phys. Chem.*, **35**(1-3), 427-431(1990).
5. Civitano, L., in B. M. Penetrante and S. E. Schultheis(Ed.), *Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control*(NATO ASI Series), Springer-Verlag, Berlin, Germany, 103-130(1993).
6. Dinelli, G., Civitano, L. and Rea, M., "Industrial Experiments on Pulse Corona Simultaneous Removal of NOx and SO₂ from Flue Gas," *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, **26**(3), 535-541(1990).
7. Yan, K., Hui, H., Cui, M., Miao, J., Wu, X., Bao, C. and Li, R., "Corona-Induced Non-Thermal Plasmas: Fundamental Study and Industrial Applications," *J. Electrostatics*, **44**, 17-39(1998).
8. Willibald, U., Platzer, K. H. and Wittig, S., "Flue Gas Cleaning by the Electron-Beam Process(I): Optimization of the Removal Efficiency and Energy Consumption at the ITS-facility," *Radiat. Phys. Chem.*, **35**(1-3), 422-426(1990).
9. van Hardeveld, R., Zhou, L. M. and Rutgers, W. R., "Combined Effects of Pulsed Discharge Removal of NO, SO₂, and NH₃ from Flue Gas," *Plasma Chem. Plasma Proc.*, **18**(1), 91-111(1998).
10. Yan, K., Kanazawa, T., Ohkubo, T. and Nomoto, Y., "Oxidation and Reduction Processes during NOx Removal with Corona-Induced Non-thermal Plasma," *Plasma Chem. Plasma Proc.*, **19**(3), 421-443(1999).
11. Mok, Y. S. and Nam, I., "Removal of Nitric Oxide in a Pulsed Corona Discharge Reactor," *Chem. Eng. Technol.*, **22**(6), 527-532(1999).
12. Mok, Y. S., Kim, J. H., Ham, S. W. and Nam, I., "Removal of NO and Formation of Byproducts in a Positive Pulsed Corona Discharge Reactor," *Ind. Eng. Chem., Res.*, **39**(10), 3938-3944(2000).
13. Yamamoto, T., Rajanikanth, B. S., Nishino, M., Okubo, M. and Kuroki, T., "Characteristics of the Plasma Reactor on Diesel Emission Control," 12th Int. Symp. High Voltage Eng., Bangalore, India, 1287-1290(2001).
14. Jordan, S., "Flue Gas Cleaning: On the State of the Art of Flue Gas Cleaning by Irradiation with Fast Electrons," *Radiat. Phys. Chem.*, **35**(1-3), 409-415(1990).
15. Tokunaga, O., Namba, H. and Suzuki, N., "Enhancement of Removal of SO₂ and NOx by Powdery Materials in Radiation Treatment of Exhaust Gases," *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **36**(10), 807-812(1985).
16. Mok, Y. S., Lee, H. W. and Hyun, Y. J., "Flue Gas Treatment Using Pulsed Corona Discharge Generated by Magnetic Pulse Compression Modulator," *J. Electrostatics*, **53**(3), 195-208(2001).
17. Jang, K. R., Shim, J. G., Park, T. S., Eum H. M., Nam, C. M. and Han, Y. W., "Simultaneous Removal of SO₂ and NO_x Using Pulsed Power Reactor of Cylindrical Type," 3rd Int. Symp. Non-Thermal Plasma Technology for Pollution Control, April, Cheju, Korea, 181-186(2001).
18. Mearns, A. M. and Ofosu-Asiedu, K., "Kinetics of Reaction of Low Concentration Mixtures of Oxides of Nitrogen, Ammonia and Water Vapor," *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **34A**, 341-349(1984).
19. Mearns, A. M. and Ofosu-Asiedu, K., "Ammonium Nitrate Formation in Low Concentration Mixtures of Oxides of Nitrogen and Ammonia," *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **34A**, 350-354(1984).
20. Mätzing, H., in I. Prigogine and S. A. Rice(Ed.), *Advances in Chemical Physics*(Vol. LXXX), John Wiley and Sons, 315-402(1991).
21. Oda, T., Kato, T., Takahashi, T. and Shimizu, K., "Nitric Oxide Decomposition in Air by Using Non-Thermal Plasma Processing with Additive and Catalyst," *J. Electrostatics*, **42**, 152-157(1997).
22. Shin, D. H., Jeon, S. G., Kwon, J. S., Kim, K. H. and Moon, S. H., "Decomposition of NO_x by Combination of Non-Thermal Plasma and Catalysts," 3rd Int. Symp. Non-Thermal Plasma Technology for Pollution Control, April, Cheju, Korea, 223-227(2001).

23. Mok, Y. S., Nam, I., Chang, R. W., Ham, S. W., Kim, C. H. and Jo, Y. M., "Application of Positive Pulsed Corona Discharge to Removal of SO₂ and NO_x," 7th Int. Conf. Electrostatic Precipitation, September, Kyungju, Korea, 270-277(1998).
24. Song, Y., Choi, Y., Kim, H., Shin, W., Keel, S., Chung, S., Choi, K., Choi, H., Kim, S. and Chang, K., "An Experimental Study of Power Saving Technique in Non-Thermal Plasma DeSO₂/DeNO_x Process," *J. Korea Air Pollut. Res. Assoc.*, **12**, 487-494(1996).