

배기가스중 질소산화물의 신속측정법과 그 제거에 관한 연구(제 2 보). 암모니아에 의한 NO_x 의 제거

李龍根[†] · 彭奇植 · 黃圭子*

延世大學校 理科學 化學科

*淑明女子大學校 藥學大學 製藥學科

(1985. 8. 19 접수)

Method for Rapid Determination and Removal of Nitrogen Oxides in Flue Gas(II). Removal of Nitrogen Oxides Using Ammonia

Yong Keun Lee[†], Kee Jung Paeng and Kyu Ja Whang*

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120, Korea

*Department of Manufacturing Pharmacy, Sookmyung Women's University,
Seoul 140, Korea

(Received August 19, 1985)

요 약. 본 연구는 대기중의 질소산화물(NO_x)을 효율적으로 제거하기 위하여 기존의 방법을 개선한 것으로서, NH_3 를 이용한 환원법을 개량하였다. 상대습도 60%에서 50 ppm의 NO_x 는 1% hr^{-1} 의 분해율을 나타낸 반면 5배 이상의 NH_3 를 첨가함으로써 50ppm NO_x 인 경우에는 6% hr^{-1} , 20 ppm인 경우는 10% hr^{-1} 의 제거율을 나타내었다. 그러나 실제 배기장치에서는 과량의 수분과 탄화수소나 일산화탄소같은 환원성 기체가 포함되고 미량의 금속이온들이 공존되므로 최고 15% hr^{-1} 까지 NO_x 의 제거가 촉진되었다. 또한 SO_2 와 같은 산성기체의 공존은 분해율을 감소시켰다. 이 NO_x 의 분해현상은 주로 계에 가해진 수증기의 응축으로 생긴 수막에 NO_x 가 용해되는 동시에 열기성인 NH_3 기체도 용해되어 이루어진 이들 이온들의 환원반응에 기인된다고 생각된다.

ABSTRACT. A new method was proposed to improve removal of nitrogen oxides (NO_x) in exhaust gas by the reduction method using ammonia. At the relative humidity of 60%, 50 ppm of NO_x was decomposed at the rate of 1% per hour in the reaction chamber. On the other hand, by adding NH_3 which was 5 times more concentrated than NO_x , the decomposition rate increased to 6% per hour for 50 ppm NO_x and 10% per hour for 20 ppm NO_x . Within the actual exhausted gases, the decomposition rate of NO_x reached the maximum 15% per hour because of coexisted reducing gases, such as hydrocarbon and carbon monoxide, and excess humidity containing trace metal ions. In the presence of acidic SO_2 gas, the decomposition rate of NO_x decreased. The decomposition of NO_x seems to be caused by the mist which is added to the system, and NH_3 in the mist which reduces NO_x .

1. 서 론

우리나라 대도시나 공장지대의 많은 지역이 벌써 질소산화물(NO_x)의 허용기준치를 상회하고

있는 실정이며, NO_x 의 주발생원인 연소로와 자동차의 댓수가 급격히 증가일로에 있고 특히 엔진 및 연소로가 개량되어 완전 연소가 촉진될수록 공기중 질소의 산화에 의하여 NO_x 의 발생이

가속화될 것으로 예상되므로, 심각한 대기 오염 원으로서 NO_x 가 주목되고 있다. 현재 검토되거나 사용되고 있는 NO_x 의 제거 기술은 방출되는 NO_x 를 연소기관에서 억제하는 방법과 방출된 NO_x 를 포집하여 제거하는 방법으로¹⁻³ 크게 나눌 수가 있다. 그 가운데 가장 보편적인 제거 방법은 촉매를 이용한 환원방법이다.⁴⁻⁷ 이 방법에 적용될 수 있는 환원성기체로는 NH_3 , CO , H_2S 등인데 CO 와 H_2S 는 그 자체가 이미 독성이 강한 유독기체이므로 NH_3 가 가장 적절한 NO_x 제거기체라 할 수 있다. 이미 저자중의 Lee 등⁸이 상대습도가 높은 대기상태에서 NH_3 와 NO_2 가 동시에 소실된다는 사실을 보고함으로써, 촉매 없이 NH_3 에 의한 NO_x 의 자연적인 제거반응이 기대되었다. 실제로 자연계에서 NO_x 의 자정(自淨)반응은 이슬점(露點) 이하의 온도에서 NO_x 가 대기중의 연무(mist)에 녹아 NO_2^- 를 형성하고 또한 상존하는 NH_3 가 역시 용해되어 NH_4^+ 를 이루면서 다음과 같이 ($\text{NO}_2^- + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) NO_2^- 의 환원반응으로 무해한 질소와 물로 변한다. Abel 등⁹과 Dusembury 등¹⁰의 연구에서도 수용액중에서 NO_2^- 와 NH_4^+ 는 위와 같은 반응으로 질소와 물로 변한다고 보고된 바 있다.

본 연구에서는 NO_x 의 자정반응의 가능성을 확인하며 실온에서 촉매없이 NO_x 의 제거가 가능하도록 제반조건 및 방법을 확인하기 위하여 대기과 같은 환경을 조성해서 NO_x 의 제거 반응에 미치는 습도 및 NH_3 의 영향, 공존기체 및 대기중 mist에 녹아있는 금속이온들의 효과를 조사하였다. 이와같은 실험을 통하여 산성기체인 NO_x 와 염기성 기체인 NH_3 는 안개와 빗물 등에 쉽게 녹아 무해한 질소와 물로 변화됨을 알 수 있었으며, 또한 빗물속에 녹아있는 미량의 금속 이온들의 촉매작용에 의해서 NO_x 의 제거효과가 더욱 증가됨을 알았다. 이원리를 이용하는 본 방법은 다른 방법에 비하여 환경 악화의 우려성이 적고 촉매의 재생등으로 인한 과도한 경비부담이 없으며 NO_x 의 제거효율도 높으므로 지금까지의 어느 방법보다도 유효한 NO_x 의 제거방법이라 할 수 있다. 따라서 본 방법은 해를 거듭할수록 심각해지는 대기오염의 심각성에 비

추어 배기가스중의 NO_x 에 적용할 수 있는 적절하고 유효한 NO_x 제거의 한 방법이 되리라고 생각된다.

2. 실험

2.1. 시약 및 장치

2.1.1 시 약. 질소산화물 표준기체 : 한국표준연구소에서 농도가 미리 결정된 540ppm의 NO_2 기체를 사용하였다.

암모니아 표준기체 : 한국표준연구소에서 농도가 미리 결정된 2,000ppm의 NH_3 기체를 사용할때마다 농도를 확인하고 사용하였다.

기타 공존기체 : 한국표준연구소에서 공급된 100% 순도의 기체를 사용하였다.

염화칼슘 : Shinyo 특급 염화칼슘 무수물을 잘게 부서 105°C 건조기에서 2시간 이상 말린후 15cm 가량의 teflon 관(ϕ 1cm)에 넣어 진공 배시케이터에 보관하였다가 사용하였다.

이외의 모든 시약은 분석용 특급 시약을 썼으며 시약조제에 사용한 물은 증류수를 탈염한 다음 과망간산칼륨을 가하여 재증류한 순수를 사용하였다.

2.1.2 장 치. Shimadzu UV-240과 Varian Cary 17-D 자외 및 가시분광 광도계, Chemtrix Type 60A pH메타, Varian AA 375 원자흡광 광도계, Haake T31 항온물 순환장치, 국제이화학제품 SH-SV 진탕기 등이 사용되었으며 기체 반응용기는 teflon 계 100l tedlar bag(70×100cm)을 사용하였다. 시료기체의 산화흡수 용기는 KS¹¹에서 지정한 록크가 붙은 용량 200ml의 시료기체 채취용 유리 주사통을, 흡수액 및 산소 주입을 위해서는 50ml와 100ml 유리 주사통을 사용하였으며 환경시료 기체의 채취를 위해서는 universal sampler (Research Appliance Co., Model 51068D)를 사용하였다.

2.2. 실험법

2.2.1 시료기체의 조제. 건조한 압축공기로 반응 용기를 3회 세척한 다음 기체 농도의 표준기체들을 N_2 기체로 100l되게 희석하되, 유량계로 일정농도가 되게 조절하여 모든 시료 기체를 조제하였다. 반응 용기속의 습도조절은 Fig.

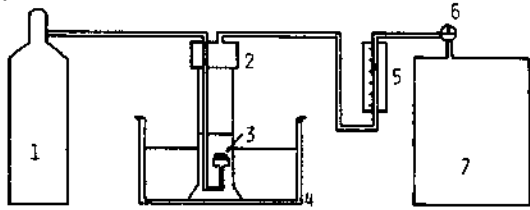


Fig. 1. Schematic view of the experimental arrangement for humidity control. 1; Nitrogen gas cylinder. 2; Gas cleaner. 3; Glass filter. 4; Constant temperature circulator. 5; Flow meter. 6; Three way valve. 7; Tedlar bag.

1과 같이 배열된 장치를 이용하여 세기병(Fig. 1의 2)에 물을 넣고 항온물 순환기에서 일정 온도로 유지시킨 다음 6 l min^{-1} 의 속도로 N_2 기체를 주입하여 수증기를 발생시켜 반응 용기속으로 유도하였다. 시료기체는 수증기, NO_2 , NH_3 , 기타 공존 기체, N_2 의 순서로 반응 용기속으로 유입하였다.

2.2.2 시료기체중의 NO_x 및 NH_3 정량. NO_x 는 본 저자들이 개량한 아연환원 NEDA법¹²에 따라 측정하였으며 NH_3 는 Indophenol법¹³으로 각각 측정하였다.

2.2.3 NO_2 분해율 측정. 2.2.1 조작에 따라 각종 조건의 시료기체의 조제가 끝난 시점을 반응개시 시간으로 삼고 6시간에 걸쳐 매 시간마다 일정량의 시료기체를 채취하여 2.2.2 조작에 따라 NO_x 를 정량하여 반응 시간에 따른 NO_x 의 분해율을 측정하였다.

2.2.4 상대습도의 측정. 반응 경과 시간에 따른 NO_2 의 분해율 측정이 끝난 다음 미리 무게(W)를 아는 CaCl_2 충전 teflon 관(1 cm×15 cm) 2개를 반응 용기에 직렬로 연결하고 다시 aspirator에 연결하여 1 l min^{-1} 의 유속으로 반응 용기속의 기체를 5분간 배기시킨 후 다시 CaCl_2 관의 무게(w)를 측정하여 아래 식에 따라 상대습도(relative humidity; 이하 RH로 약기)를 측정한다.

$$\text{RH} = \frac{\text{CaCl}_2 \text{ 관 무게 증가량 } (W-w)}{X} \times 100$$

$$X = \frac{x}{760} \times a \times \frac{1}{22.4} \times 18$$

여기서, x는 수증기압(mmHg), a는 배기된

기체량(l)이다.

2.2.5 빗물중의 금속이온 측정. 빗물은 1983년 5월 17일 신촌지역에서 오전 9시부터 10시 사이에 채취하였다. 수소이온 농도는 pH메타로, 각 금속이온들은 원자흡광 광도법으로 측정하였다. SO_4^{2-} 은 EDTA 적정법으로, Cl^- 은 침전 적정법으로 각각 측정하였고, NO_3^- (또는 NO_2^-)와 NH_4^+ 은 각각 2.2.2 조작에 따라 측정하였다.

2.2.6 환경시료의 채취 및 NO_x 의 분해율 측정. 환경시료는 자동차 배기기체를 idling 상태에서 universal sampler의 기체유도관을 배기구로부터 약 10 cm 정도 떨어뜨리고 4.52 l min^{-1} 의 흡인 유속이 되도록 orifice로 조절하여 tedlar bag에 채취하였다.

먼저 배기기체중의 NO_2 농도를 측정한 다음, 그 20배 농도에 해당하는 NH_3 를 반응 용기에 주입하여 잘 희석시키고 2.2.3 조작에 따라 반응 시간 경과에 따른 NO_2 의 분해율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 NO_2 의 용해도 측정

제 1 단계로 NH_3 기체가 공존하지 않은 상태에서 여러가지 RH를 변화시키면서 시간 경과에 따른 NO_2 의 용해도를 측정하였다. Fig. 2는 50 ppm NO_2 의 RH 10%, 60%, 90%에서의 감소율을 표시한 것이다. 아무리 건조한 상태라도 RH는 20~30%이므로 RH 10%를 유지하려면 여분의 수분은 CaCl_2 관을 통과시켜 제거함으로써 조절하였다.

RH 10%에서 NO_2 의 농도가 불과 $0.4\% \text{ hr}^{-1}$ 감소된 것은 주로 용기 및 기체주입경로에의 NO_2 의 흡착에 기인된 것으로 생각된다. 한편 RH 60%의 경우 $1\% \text{ hr}^{-1}$, RH 90%의 경우 $2.1\% \text{ hr}^{-1}$ 의 NO_2 가 감소된 것은 일정한 습도를 유지하고 있는 대기중의 연무에 NO_2 가 용해됨으로써 NO_2 의 농도가 감소되는 현상이며 다량의 수분에 보다 많은 NO_2 가 용해됨으로 NO_2 의 감소율이 높아짐을 알 수가 있었다.

3.2. $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{NO}_2$ 계에서의 NO_2 의 거동

3.2.1 NH₃ 농도의 영향. 일정한 습도하에서 NH₃가 공존하는 제에서의 NO₂의 거동을 알아보았다. Fig. 3에서 보는 바와같이 RH 60% 일때 NH₃가 공존하지 않는 경우 NO₂의 감소율이 1% hr⁻¹인데 비하여, 동량의 NH₃가 NO₂와 공존할 경우는 2.7% hr⁻¹로 NO₂의 제거율이 증가되었다. 3.4배의 NH₃가 공존하면 5% hr⁻¹, 5배의 NH₃가 공존하면 6% hr⁻¹의 제거율을 나타내었다. 이와같이 NH₃의 증가

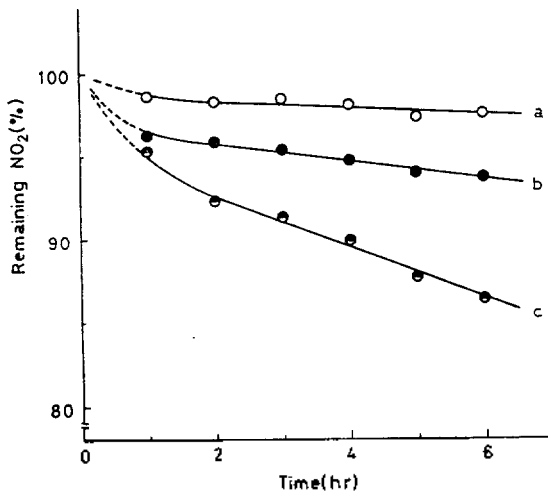


Fig. 2. Effect of relative humidity on decrease of NO₂. RH(%): a; 10, b; 60, c; 90. NO₂: 50 ppm.

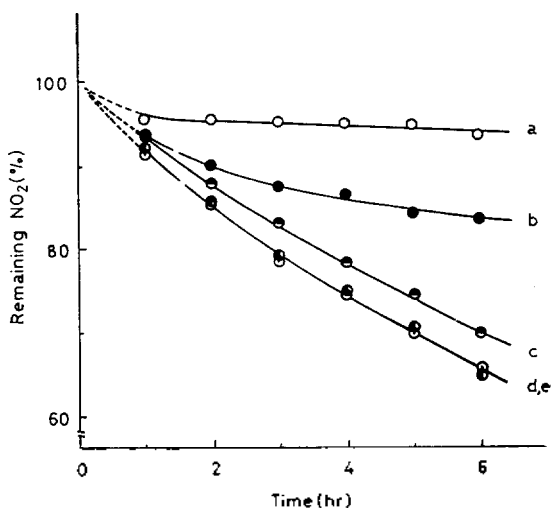


Fig. 3. Effect of ammonia on decrease of NO₂. NH₃/NO₂ ratio: a; 0, b; 1, c; 3.4, d; 5, e; 10. NO₂: 45 ppm, RH(%): 60.

에 따라 NO₂의 제거율이 점차 증가하는데 5배 이상의 NH₃가 공존하면 더 이상 NO₂의 제거율이 증가되지 않는다. 이는 NH₃가 일정 농도이상 공존하면 NH₃가 mist에 녹는 양이 더 이상 증가하지 않기 때문이라고 생각된다. 또한 이 배수관제는 NO₂의 농도가 변하여도 바뀌지 않는데, 이것은 NO₂의 양이 많아지면 용해되는 NO₂의 양이 증가되며 공존기체인 NH₃의 용해도도 따라서 증가된다는 Henry의 법칙⁸에 일치하는 현상으로 생각된다. 실험결과와 같이 NH₃에 의해서 NO₂의 제거가 촉진되는 이유는 산성기체인 NO₂가 염기성 기체인 NH₃에 의하여 중화적으로 용해속도가 촉진되며 또한 이들이 각각 수중에 녹아서 형성된 NO₂⁻와 NH₄⁺가 반응하여 무해한 질소기체와 물로 변화되는 환원반응이 일어남으로써 연무중의 NO₂⁻ 농도가 감소되기 때문에 기상의 NO₂의 흡수용해속도가 가속될 것으로 생각된다. 또한 반응용기 내벽에 노란빛갈의 막의 형성으로 미루어 보아 벽에 응축된 수분에 녹은 NH₄⁺와 NO₂⁻으로 인한 아질산암모늄(NH₄NO₂) 용액의 존재를 추측케 하였다.

3.2.2 상대습도의 영향. NO₂에 대한 NH₃의 양을 20배로 고정시키고 RH를 30%, 60%, 90%로 변화시키면서 NO₂의 농도변화에 따른 변화율을 조사하여 Fig. 4~6에 나타내었다. 먼저 매우 건조한 상태인 RH 30%에서는 NO₂ 농도가 줄어들수록 제거율이 높아지는 경향이 있다. 즉 NO₂의 농도가 45 ppm에서는 5.5% hr⁻¹, 30 ppm에서는 6.0% hr⁻¹, 20 ppm에서는 7.0% hr⁻¹로 제거율이 증가되었다(Fig. 4). 일반적인 대기 상태인 RH 60%에서는 더욱 NO₂의 제거율이 증가되어 NO₂의 농도가 50 ppm에서는 6.0% hr⁻¹, 30 ppm에서는 8.0% hr⁻¹, 20 ppm에서는 9.7% hr⁻¹로 증가되는 경향을 보였으며(Fig. 5), RH가 90%인 장마철의 습한 공기에서는 100 ppm의 NO₂에서는 6.5% hr⁻¹, 50 ppm에서는 6.8% hr⁻¹, 20 ppm에서는 10.4% hr⁻¹로 더욱 증가된 감소율을 보이게 된다(Fig. 6). 이상을 종합하면 NH₃에 의한 NO₂의 제거반응은 습도와 NO₂ 농도에 의해 큰 영향

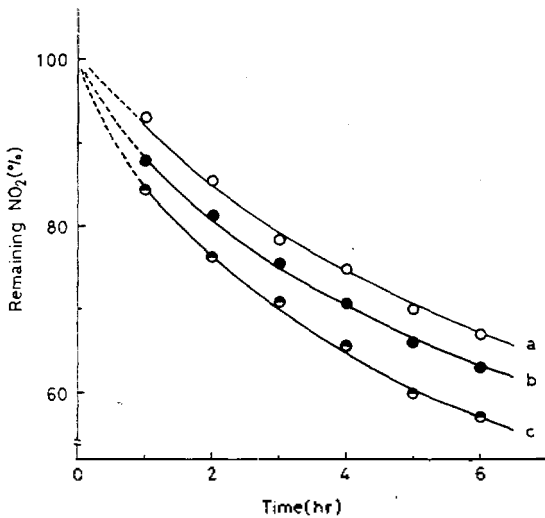


Fig. 4. Effect of the concentration of NO_2 on its reaction rate with NH_3 at RH 30%. NO_2 (ppm): a; 45, b; 30, c; 20. NH_3/NO_2 rate: 20, RH(%):30.

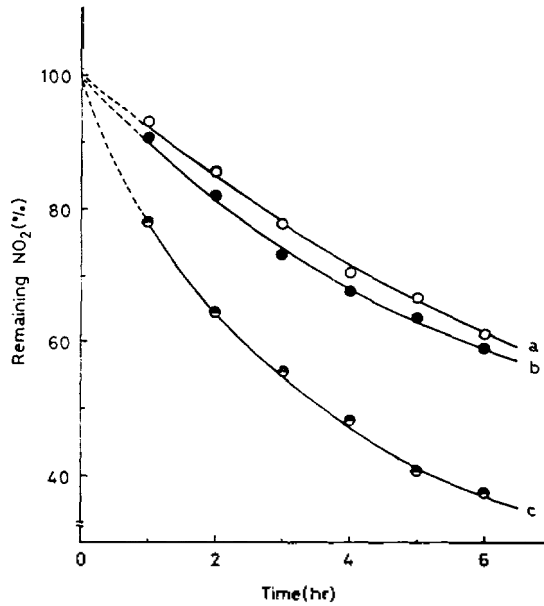


Fig. 6. Effect of the concentration of NO_2 on its reaction rate with NH_3 at RH 90%. NO_2 (ppm): a; 100, b; 50, c; 20. NH_3/NO_2 ratio: 20, RH(%): 90.

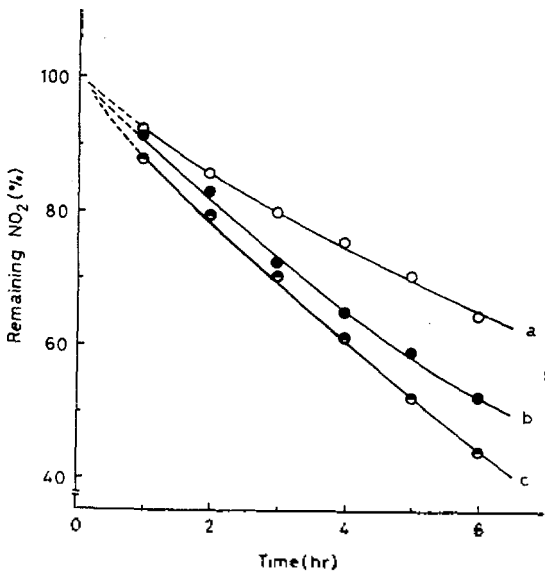


Fig. 5. Effect of the concentration of NO_2 on its reaction rate with NH_3 at RH 60%. NO_2 (ppm): a; 50, b; 30, c; 20. NH_3/NO_2 ratio: 20, RH(%): 60.

을 반응을 알 수 있었으며 습도가 높을수록, 또한 NO_2 농도가 작을수록 제거율은 증가된다. RH 90%인 경우 NH_3 공존에 의한 NO_2 의 제거율이 NO_2 100 ppm 정도로 비교적 높아도 6.5

% hr^{-1} 제거되므로 고농도의 NO_x 에도 쉽게 적용할 수 있게 된다. 수분의 영향을 좀더 자세히 비교하기 위하여 NO_2 의 농도를 20 ppm으로 고정하고 상대습도를 변화시키면서 NO_2 의 감소율을 검토한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. RH가 30%에서 90%으로 증가되면 약 20% 정도의 NO_x 의 제거율이 더 증가된다. 이러한 현상은 RH 60%에서는 NO_x 와 NH_3 의 비가 거의 동일하며, RH가 90~100%으로 증가되면 공기중의 NO_x 농도가 현저히 감소되며 NH_3 농도도 따라서 감소된다는 자연적인 현상과도 잘 일치하는 결과이다.

3.3 $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3 - \text{SO}_2 - \text{NO}_2$ 계에서의 NO_2 의 거동

$\text{NO}_2, \text{NH}_3, \text{SO}_2$ 및 수분이 공존하는 계에서의 NO_2 의 거동을 조사한 결과를 Table 1에 나타내었다. 공존기체로서 SO_2 를 추가로 더 선택한 이유는 탈황하지 않은 화석연료를 사용할때 배기가스에 상당량의 SO_2 가 공존할 것으로 예상되며 SO_2 는 NO_x 와 같은 산성기체이기에 염기성 기체인 NH_3 로 NO_x 를 제거할때에 영향을 미

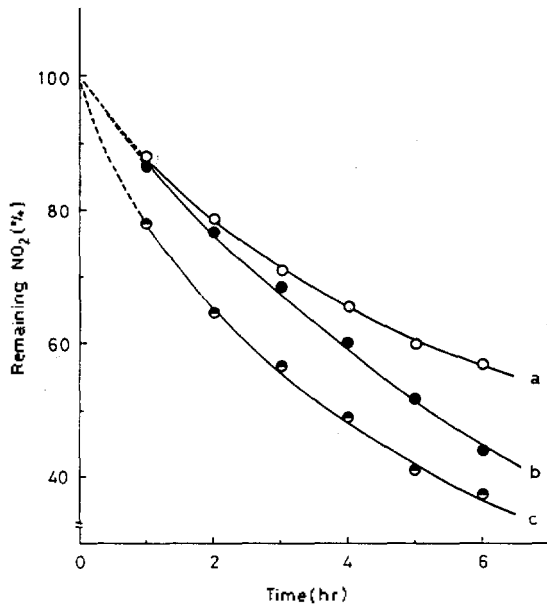


Fig. 7. Effect of relative humidity on decrease of NO_2 . RH(%): a: 30, b: 60, c: 90. NO_2 : 20 ppm, NH_3/NO_2 ratio: 20.

칠 것이기 때문이다. 50 ppm NO_2 에 대하여 RH 90%일 때 NH_3 가 존재하지 않은 계에서 SO_2 가 공존하지 않으면 NO_2 의 제거율은 $2.1\% \text{ hr}^{-1}$ 이고 공존($\text{SO}_2/\text{NO}_2=25$)하면 $1.8\% \text{ hr}^{-1}$ 로 감소된다. 이 현상은 mist로 형성된 수막에 대한 NO_2 의 용해 과정이 같은 산성기체인 SO_2 의 공존으로 인하여 방해되기 때문이다. 또한 NO_2 농도의 10배가 되는 NH_3 를 공존시킬 때, $\text{SO}_2/\text{NO}_2=0$ 일 경우 NO_2 의 제거율이 $6.7\% \text{ hr}^{-1}$ 에 비하여 $\text{SO}_2/\text{NO}_2=25$ 일 경우에는 $4.3\% \text{ hr}^{-1}$ 로 감소하게 된다. 이 사실은 SO_2 에 의해 NO_2 의 용해가 방해받는 외에도 NO_2 의 NH_3 에 의한 환원 반응도 동시에 방해됨을 뜻한다. 이는 NH_3 의 일부가 공존하는 SO_2 의 증화에 소비되었기 때문에 NO_2 의 NH_3 에 의한 제거율이 감소된 결과라고 해석된다. NH_3 의 배수율 $\text{NH}_3/\text{NO}_2=20$ 으로 증가시킴으로써 다시 $6.5\% \text{ hr}^{-1}$ 까지 NO_2 의 제거율을 증가시킬 수 있었다. 또한 촉매를 사용한 NO_2 의 환원제거법에서 백금류의 촉매가 황산화물에 의하여 부식되므로 황산화물 제거를 위한 전처리가 필수적인데 비하여 본 법과 같은

Table 1. Decreasing rate of NO_2 in various conditions

| Run No. | Ratio | | RH | Decreasing rate ($\% \text{ hr}^{-1}$) | Total decreased NO_2 after 6 hrs (%) |
|---------|-----------------------------------|-----------------------------------|----|--|---|
| | $\frac{\text{NH}_3}{\text{NO}_2}$ | $\frac{\text{SO}_2}{\text{NO}_2}$ | | | |
| 1 | 0 | 0 | 10 | 0.4 | 2.4 |
| 2 | 0 | 0 | 90 | 2.1 | 12.6 |
| 3 | 0 | 25 | 90 | 1.8 | 10.8 |
| 4 | 10 | 0 | 90 | 6.7 | 40.2 |
| 5 | 10 | 25 | 90 | 4.3 | 25.8 |
| 6 | 20 | 25 | 90 | 6.5 | 39.1 |

NO_2 : 50ppm.

Table 2. Decreasing rate of NO_2 with coexisting gases(I)

| Run No. | Ratio | | | | Decreasing rate ($\% \text{ hr}^{-1}$) | Total decreased NO_2 after 6hrs (%) |
|---------|---------------|---------------|--------------|---------------|--|--|
| | NO_2 | NH_3 | O_3 | SO_2 | | |
| 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1.0 | 6.0 |
| 2 | 1 | 20 | 0 | 0 | 6.0 | 36.0 |
| 3 | 1 | 0 | 20 | 0 | 1.4 | 8.6 |
| 4 | 1 | 0 | 20 | 25 | 1.5 | 9.0 |
| 5 | 1 | 20 | 20 | 0 | 9.1 | 54.5 |

NO_2 : 50ppm, RH: 60.

무촉매환원을 시도할 경우 비용면에서나 조작면에서 매우 실용적인 방법이 될 것으로 생각된다.

3.4 기타 공존 기체의 영향

3.4.1 O_3 의 영향. 먼저 NO_2 와 광화학 작용을 일으키는 O_3 을 공존시킨 상태에서 NH_3 및 SO_2 에 의해서 NO_2 의 제거율이 어떻게 변화되는지를 조사하여 Table 2에 요약하였다. RH 60%에서 50 ppm NO_2 에 대하여 O_3 만이 20배 공존하면 NO_2 의 제거율이 O_3 이 공존하지 않을 때에 비하여 $1.0\% \text{ hr}^{-1}$ 에서 $1.4\% \text{ hr}^{-1}$ 로 증가됨을 알 수 있다. 이같은 사실은 O_3 이 NO_2 의 산화를 촉진하는 것을 뜻한다. 그러나, NH_3 가 같이 공존하면 제거율이 $9.1\% \text{ hr}^{-1}$ 로 급격히 증가하는데, 이 현상은 O_3 이 NO_2 의 연무속으로의 용해를 촉진시켜 과량 용해된 NH_4^+ 와의 환원반응이 가속화 되기 때문이다. O_3 과 NH_3 만 존재할 경우 NH_3 의 용해도가 증가되지 않는 것으로 미루어 보아 O_3 이 NH_3 의 용해도에는 영향을 미치지 못했다. 또한 SO_2 기체가 NO_2 의 분해, 흡수에 별다른 방해물 하지 못하는 것은 O_3 이

Table 3. Decreasing rate of NO₂ with coexisting gases (II)

| Run No. | Ratio | | | | | Decreasing rate (% hr ⁻¹) | Total decreased NO ₂ after 6 hrs (%) |
|---------|-----------------|-----------------|-----------------|----|-----------------|---------------------------------------|---|
| | NO ₂ | NH ₃ | CH ₄ | CO | SO ₂ | | |
| 1 | 1 | 0 | 50 | 0 | 0 | 2.9 | 17.6 |
| 2 | 1 | 0 | 50 | 0 | 25 | 2.8 | 16.5 |
| 3 | 1 | 20 | 50 | 0 | 0 | 8.7 | 53.4 |
| 4 | 1 | 0 | 0 | 50 | 0 | 4.4 | 26.4 |
| 5 | 1 | 0 | 0 | 50 | 25 | 4.2 | 25.0 |
| 6 | 1 | 20 | 0 | 50 | 0 | 7.9 | 47.5 |

NO₂: 50ppm, RH: 60.

Table 4. Analytical data of raindrops

| Component | Concentration (mol·L ⁻¹) | Component | Concentration (mol·L ⁻¹) |
|--|--------------------------------------|------------------|--------------------------------------|
| H ⁺ | 6.67×10 ⁻⁶ | Na ⁺ | 6.81×10 ⁻⁶ |
| NO ₃ ⁻ (NO ₂ ⁻) | 1.45×10 ⁻⁴ | K ⁺ | 1.28×10 ⁻⁶ |
| Cl ⁻ | 1.48×10 ⁻⁴ | Ca ²⁺ | 2.50×10 ⁻⁶ |
| SO ₄ ²⁻ | 1.36×10 ⁻⁴ | Mg ²⁺ | 1.67×10 ⁻⁶ |
| NH ₄ ⁺ | 7.78×10 ⁻⁵ | Fe ³⁺ | 1.79×10 ⁻⁶ |

NH₃와는 달리 SO₂와 NO₂에 함께 작용하지 않기 때문에 생각된다. 결과적으로 O₃은 NH₃을 사용한 무촉매 환원반응에서 유용한 용해촉진제가 되어 NO₂의 제거율을 크게 증가시켜 줄 수 있었다. 그러므로 O₃ 자체가 갖는 독성 때문에 일부로 첨가할 필요는 없으나, 공존할 경우는 상당한 제거율의 증가를 기대할 수 있다.

3.4.2 CH₄, CO의 영향. 자동차 배기 기체 및 연소로 등 연소반응에서 가장 많이 공존하는 CH₄와 CO가 NO₂의 제거에 미치는 영향을 조사하여 Table 3에 정리하였다. 이 두기체는 이미 촉매 환원법에서 NO_x의 분해용으로 사용된 바 있는 기체들이며^{4,6} 이환원성 기체들이 공존되면 NO_x의 제거율이 크게 향상된다. 이 실험으로 CO와 CH₄가 실온에서도 NO_x의 분해에 영향을 미칠수 있다는 사실을 알 수가 있었으며, 선택성 환원기체인 CO가 NO₂의 50배 공존할 경우 4.4% hr⁻¹, 비선택성 환원기체인 CH₄의 경우는 2.9% hr⁻¹로 역시 선택성 환원기체인 CO가 NO₂를 제거시키는데 효과적이었으나, NH₃에 비해서는 그 효율이 낮았다. 한편

이들 환원성 기체들의 NO₂ 감소에 미치는 효과는 SO₂ 공존하에서도 별로 큰 영향을 받지 않았다. 이 사실은 CO나 CH₄의 NO₂와의 반응이 중화적인 반응과는 무관하며 SO₂의 동시 제거가 불가능하다는 뜻이 된다. NH₃가 NO₂의 20배 공존할 경우 CO와 CH₄에 의한 NO₂의 제거율은 각각 7.9% hr⁻¹, 8.7% hr⁻¹로 크게 증가되었다. 그러나 NH₃가 공존하지 않을 때 CO의 NO₂ 제거율(4.4% hr⁻¹)은 CH₄의 경우(2.9% hr) 보다 컸으나 일단 NH₃가 공존하면 오히려 CO보다 CH₄의 NO₂ 제거율이 큰 사실은 아직 규명할 수 없었다. 이 결과로 미루어 본법을 자동차 배기 기체와 같은 환경시료에 직접 적용하면 배기 기체에 공존한 CO나 CH₄ 등에 의해 NO₂의 제거율이 더욱 높아질 것으로 생각된다.

3.5 NO₂의 제거에 미치는 금속이온의 효과

NO_x와 NH₃가 상대습도를 조절하기 위하여 첨가된 수증기의 응축으로 생긴 반응 용기내벽의 수분에 녹는다는 것은 대기중의 NO_x와 NH₃가 빗물이나 안개에 녹는다는 것에 비유된다. 한편 대기의 오염이 심각한 지역에서 내리는 빗물이나 안개속에는 미량의 금속이온들이 용존되어 있으리라고 충분히 추측되므로 이양을 알기 위하여 빗물속의 성분을 조사한 결과 Table 4와 같은 측정값을 얻었다. 빗물은 pH 5.17로서 산성강우임을 알 수 있으며 이는 이미 빗물속에 대기중의 NO_x와 SO₂가 상당량 녹아 있는 것을 의미한다. 그러나 빗물속에는 촉매역할을 할 수 있는 Fe³⁺ 등의 금속이온들도 함유되어 있다. 따라서 빗물속에 용존되어 있는 여러 금속이온들이 NO₂와 NH₃의 반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여 반응용기속에 증류수와 빗물을 각각 5ml씩 피펫으로 주입시키고 dryer로 가온 증발시켜 RH 90%으로 조절한 후 2.2.3 조작에 따라 NO₂ 제거율을 조사한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 빗물로 상대습도를 조절한 경우의 NO₂의 제거율은 7.6% hr⁻¹로서, 빗물대신 증류수인 경우(6.8% hr⁻¹)보다 다소 증가된 원인은 빗물속에 용존된 미량의 금속이온들이 NO₂와 NH₃의 반응에 촉매적으로 관여된 때문이라고 생각

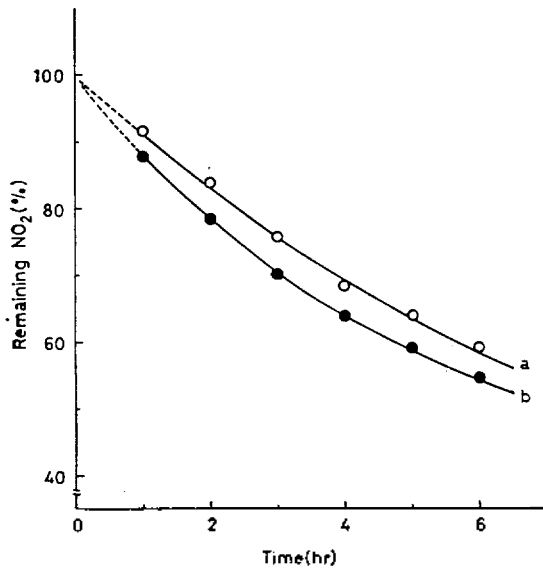


Fig. 8. Effect of metal ions in raindrops. a; Dist. water, b; Raindrops. NO₂: 50ppm, NH₃/NO₂ ratio: 20, RH(%): 90.

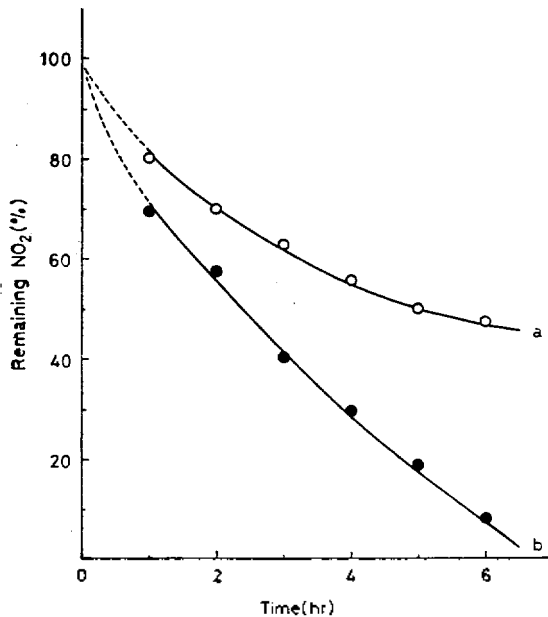


Fig. 9. Application of environmental flue gases a; Sample A, b; Sample B, NH₃/NO₂ ratio: 20, RH(%): a: 91, b: 89.

된다.

3.6 환경시료에의 응용

본 법을 환경시료에 직접 적용하기 위하여 자동차의 배기가체를 채취하여 NH₃를 첨가하고 2.2.3 조항에 따라 NO₂의 제거율을 조사한 결과는 Fig. 9와 같다. A시료기체는 디젤유를 연료로 사용하는 대형 승용차(bus)의 경우로서 RH 91%, NO_x 450 ppm이며, 20배의 NH₃를 공존시켰을 경우의 NO_x의 제거율은 8.8% hr⁻¹로 측정되었다. 한편 B시료기체는 휘발유를 사용하는 소형자동차(mark IV)의 경우로서 RH 80%, NO_x 14 ppm이나, 20배의 NH₃첨가로서, 15.3% hr⁻¹의 높은 NO_x의 제거율이 측정되었다. 이와같은 높은 NO_x의 제거율은 배기가체 자체의 상대 습도가 매우 높은 상태에다가 배기가체중에 다량 포함되어 있는 CO와 CH₄들의 환원작용으로 인하여 NO_x 제거의 상승효과를 초래한 결과이다. 이외에 화석연료를 사용하는 배기가체의 매연속에는 NO_x-NH₃ 반응의 촉매역할을 할 수 있는 미량의 중금속이온들도 포함되어 있으므로 매우 높은 NO_x의 분해율을 나타낸다고 추측되었다.

4. 결 론

NO_x와 NH₃가 대기중에서 연무에 용해되어 질소기체와 물로 분해되는 자연탈조현상을 이용하여 NO_x를 효과적으로 제거하기 위한 실험조건 및 유효성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. NO_x는 과량의 습도 존재하에서 감소하고 NH₃의 첨가로 분해반응이 촉진되며 NH₃/NO₂ = 5가 될 때까지는 NO_x의 제거율이 계속증가되나, NH₃/NO₂ > 5에서는 제거율의 증가가 관찰되지 않았다.

2. 일반적인 대기상대습도인 60% 정도에서는 고정배출원에서 배출되는 50 ppm 정도의 NO₂가 20배의 NH₃ 공존하에서 6% hr⁻¹, 이동배출원에서 방출되는 20 ppm 정도의 NO₂는 10% hr⁻¹의 제거율을 각각 나타내며 상대습도 증가에 비례하여 더 큰 제거율을 나타내었다.

3. SO₂의 공존으로 NH₃에 의한 NO₂의 제

거가 방해되나 과량의 NH₃에 의해 SO₂와 NO₂의 동시 제거가 가능하며 O₃, CO 및 CH₄ 등은 NO₂의 제거를 촉진하였다. 또한, 빗물속에 용존되어 있는 미량의 금속이온들도 촉매역할을 하므로 NO₂의 제거율 증가에 기여되었다.

4. NO₂의 분해현상은 주로 계에 가해진 수증기의 응축으로 생긴 수분에 산성기체인 NO_x와 염기성 기체인 NH₃가 함께 용해되어 서로 반응하여 무해한 질소기체와 물로 변하는 환원반응에 기인되는 사실을 추정할 수 있었다.

5. 본 실험에서 NO_x의 제거에 사용하는 NH₃는 다른 탈질소 촉매보다 훨씬 저렴하고 촉매를 이용한 NO_x의 환원 제거법에서 문제가 되는 촉매재생의 번거로움이 없으며 15 ppm 정도의 NO_x를 함유한 실제 배기가체에서 최고 15% hr⁻¹까지의 NO_x 제거율을 나타내므로 본법은 유효하고 실용적인 NO_x의 제거법이라고 할 수 있다. 또한 본 법은 배기가체중의 NO_x의 제거에도 유용할 뿐 아니라, 이미 대기중에 방출된 NO_x에도 우기같은 습한 날씨에는 NH₃를 공급함으로써 효과적인 NO_x의 제거가 가능하리라는 결론을 얻었다. 즉, 모든 배출원에서 방출되는 NO_x에 일정한 습도를 유지하면서 NH₃를 방출 공급함으로써 NO_x의 부분적인 원점 분해의 가능성이 입증되므로 본 연구는 대기환경 개선에 이바지 할 수 있으리라고 생각된다.

본 연구는 1982년도 한국과학재단의 학술연구비 지원으로 수행되었다.

인 용 문 헌

1. T. Kusunosaka, K. Takashi, M. S. Thesis, Keio Univ., Yokohama, Japan (1973).
2. H.C. Perkins, "Air Pollution", pp. 289~317, McGraw Hill, NY, 1976.
3. K. Wark and C.F. Wnaer, "Air Pollution", pp. 384-489, Harper & Row, NY, 1976.
4. S. Sourirajin and J.L. Blumenthal, Actes. Congr. Intern. Catalyse, 2, 2521 (1966).
5. J.M. Fraser and F. Daniels, *J. Phys. Chem.*, 20, 22 (1952).
6. C.H. Riesz, *et al.*, Air Pollution Foundation Report, No. 20, 1952.
7. H.C. Anderson, *et al.*, *Ind. and Engr. Chem.*, 53, 199 (1961).
8. S. Yamagisawa, T. Shirai, Y. Shichi, S. Fukushima, K. Katayama, Y.K. Lee and K.J. Whang, Proceeding of the 5th International Clean Air Congress, Buenos Aires, Argentina, pp. 428~432, 1982.
9. E. Abel, H. Schmid and J. Schafranik, *Z. Physik Chem.*, Bodenstein Festband, 510 (1931).
10. J.H. Dusembury and R.E. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 3266 (1951).
11. KS M0022 (1980).
12. 이용근, 서동오, 팽기정, 김만구, 황규자, *대한화학회지*, 29, 52 (1985).
13. 공해공정법(대기분야) 환경청 고시 제81-2호, 184 (1981).