

환경조건변화에 따른 응축성 가스상 물질의 거동특성

Behaviour of Condensing Gaseous Species under Various Operating Conditions in a Combustion Facility

김용구 · 봉춘근 · 송규영 · 이명화^{1)*}

(주)그린솔루스, ¹⁾한국생산기술연구원

(2013년 5월 2일 접수, 2013년 6월 3일 수정, 2013년 6월 17일 채택)

Yong-Gu Kim, Choon-Keun Bong, Gyu-Young Song and Myong-Hwa Lee^{1)*}

Greensolus Co. Ltd., ¹⁾Korea Institute of Industrial Technology

(Received 2 May 2013, revised 3 June 2013, accepted 17 June 2013)

Abstract

Condensing species behaviour downstream of a combustor was discussed with particle size distribution in this study. The effects of operating conditions in a biomass combustion facility, *i.e.* concentration of condensing species, temperature gradient, residence time and injection of adsorbents, on particle size distribution were investigated.

Pyroligneous liquid which was completely vaporized at the temperature higher than 350°C was used as a representative of condensing gaseous species. We found that particle size downstream of a combustor increased with increasing heating temperature (*i.e.* concentration of condensing species) and residence time. However, temperature gradient was not an important factor to control the particle size. The addition of SiO₂ precursor as an adsorbent could effectively prevent the particle formation by adsorbing condensing gaseous species on SiO₂ particles, and increased the particle size up to 300 nm, resulting in increasing particle removal efficiency in a conventional air pollution control device.

Key words : Biomass combustion, Condensing species, Particle formation, Particle growth, Adsorption

1. 서 론

최근에는 우리 인류가 에너지 위기, 온실가스에 의한 지구온난화 및 화석연료의 고갈이라는 문제에 직면하면서, 재생가능하고 지속가능한 자원인 바이오매

스(Biomass) 사용에 대한 관심이 높아지고 있다. 기존에 주로 이용하던 화석연료를 바이오매스로 전환하는 것은 온실가스 발생량의 감소로 이어져 지구온난화의 진행속도를 지연시킬 수 있을 것으로 기대되고 있다. 국내에서는 2012년부터 신재생에너지의무할당제도(RPS: Renewable Portfolio Standards)를 도입하고 있고, 이에 따라 화력발전소는 유연탄 외에 바이오매스, RDF, 폐목재류 등을 연료로 사용할 계획을 검토하고 있다.

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)41-589-8268, E-mail : myonghwa@kitech.re.kr

바이오매스 중에서도 목질계 바이오매스는 다른 신재생에너지원에 비해 국내 잠재량이 가장 풍부한 에너지원 중의 하나로 잘 알려져 있다 (Park *et al.*, 2009). 현재 목질계 바이오매스를 가장 잘 활용하고 있는 공정이 바이오매스 탄화공정이다. 참나무류, 소나무류 등의 천연목재가 400~700°C의 온도영역에서 열분해 및 탄화되는 과정에서 다량의 응축성 물질이 발생되고, 이들이 응축되어져 혼취가 매우 강한 목초액 (pyrolygneous liquid)이 생성되어진다. 목초액은 pH가 2~3이고, 80~90%의 수분과 유기산류, 페놀류, 카르보닐 화합물류, 알코올류, 알데히드류 등 약 200~250여 종의 유기화합물과 다수의 미네랄 성분 등으로 구성되어 있다 (Lee *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 2005). 그러나 이러한 시설에서 발생하는 대기오염물질에는 먼지뿐만 아니라 산성 및 중금속 등의 응축성 물질이 다량 함유되어 있다 (Saixiyaletu *et al.*, 2013). 따라서 이러한 물질들이 적절하게 처리되지 않고 후속공정으로 유입될 경우 시스템 내부를 부식시키거나, 열회수장치 등의 벽면에 부착되어 파울링 (fouling)을 발생시켜 시스템 내부의 열효율을 저하시킬 뿐만 아니라, 집진장치 등에 압력손실을 증가시켜 시스템 운전이 악영향을 미치게 된다 (Subbbarao *et al.*, 2011; Abd-Elhady *et al.*, 2009). 이를 집진장치 측면에서 보다 구체적으로 살펴보면, 전기집진기에는 응축성 물질이 집진판에 부착되어 코로나 전류를 낮춰 집진효율을 떨어뜨리게 되며, 여과집진장치에는 응축성 물질이 여과백에 부착되어 탈진효율을 떨어뜨리게 만든다. 그러므로 응축성 물질의 거동을 파악하는 것은 향후 조성변화가 예견되는 배기가스를 적절히 처리할 수 있는 기술 개발에 도움이 될 것이다.

이와 관련하여 산업시설 등에서 배출되는 가스상 오염물질을 제거하고자 일반적으로 응축기가 사용되어지고 있으나, 응축성 물질의 거동에 대한 연구는 활발하게 이루어지지 않고 있는 것이 현실이다. 기존의 관련 연구로써 바이오매스의 탄화공정에서 발생하는 목초액은 아니지만, 비슷한 특성을 가진다고 판단되어지는 가소제인 DOP (Di-Octyl Phthalate, C₂₄H₃₈O₄) 가스에 대한 입자로의 생성 및 성장 메커니즘을 thermal diffusion cloud chamber를 이용하여 규명한 연구가 있다 (Smolik and Vitovec, 1989; Okuyama *et al.*, 1988). 또한 국내에서는 DOP 가스의 액적형성에 미치는 온도경사 및 체류시간의 영향에 대하여 연구되

어진 바 있다 (Lee and Park, 2010). 이 외에 연소공정에서 발생하는 중금속 물질인 카드뮴을 제거하기 위하여 나노구조의 흡착제 (MMT: montmorillonite) 및 액상 전구물질 (TMDS: Tetra Methyl Di-Siloxane)을 주입하여 물리적, 화학적 흡착을 통해 효과적으로 제거할 수 있다는 연구결과도 있다 (Lee *et al.*, 2005).

본 연구에서는 참나무류 등의 바이오매스 탄화공정 시 발생하는 목초액을 대표적인 응축성 가스상 물질로 삼아, 이들이 액상으로 주입되어 후단의 환경조건 (가열온도, 온도경사, 체류시간) 변화에 따라 어떠한 거동을 보이는지를 입경분포 변화로 살펴보았다. 또한 입자의 생성, 성장 및 흡착 메커니즘을 응용하여 응축성 가스상 물질을 제거하기 위하여 액상 실리카 전구물질을 도입하였으며, 그 제거특성을 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 응축성 물질의 발생원으로 참나무의 탄화공정에서 추출된 목초액을 사용하였다. 사용한 목초액의 물리적 특성은 표 1에 나타난 바와 같이, 비중 1.02, 표면장력 0.043 N/m, 굴절율 1.346, 점도 1.5×10^{-3} Pa · s, pH 4.1, 끓는점 133.9°C를 갖는 것으로 나타났다.

바이오매스의 탄화공정으로부터 발생하는 응축성 물질의 거동을 파악하기 위하여 본 연구에서 사용한 실험장치를 그림 1에 나타내었다. 응축성 물질을 발생시키기 위하여 Atomizer (Model 4820, HCT Co. LTD.)가 사용되어졌다.

Atomizer에 약 30 mL의 액상 목초액을 주입하고 압축공기를 공급하면 목초액 액적이 발생되고 (목초액의 공급량: 약 108.8 mg/min), 이들이 후단의 튜브형 반응로에서 휘발되어 응축성 가스상 물질로 전환

Table 1. Physical properties of used pyrolygneous liquid.

	Measured value	Remark
Specific gravity [-]	1.02	KS M 0004: 1997
Surface tension [N/m]	0.043	KS M 1071-4: 2007
Refractive index [-]	1.346	KS M 0005: 1997
Viscosity [Pa · s]	1.5×10^{-3}	KS M 0531: 2011
pH [-]	4.1	KS M 0011: 2008
Boiling point [°C]	133.9	KS M 1071-2: 2007

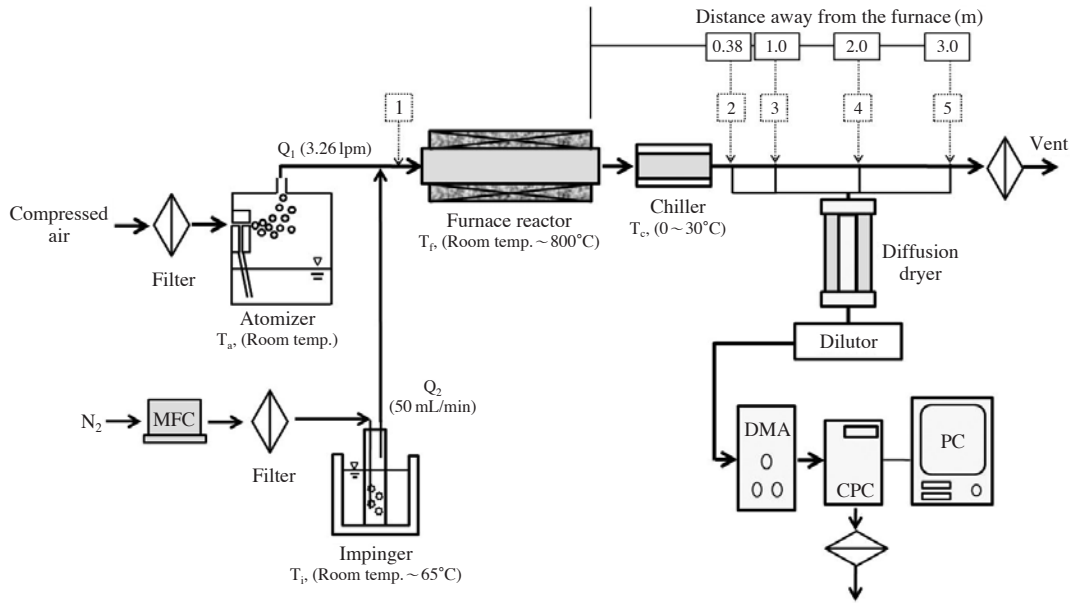


Fig. 1. Experimental setup to clarify the behaviour of condensing species.

되게 된다. 바이오매스의 탄화공정에는 일반적으로 공기를 사용하지 않지만, 향후 바이오매스의 연소효과를 고려하여 공기를 유체로 사용하였다. 반응로 가동온도에 따른 응축성 가스상 물질의 휘발특성을 파악하기 위하여 실온에서부터 800°C까지 변화시켰으며, 반응로 후단부에서 온도경사의 영향을 파악하기 위하여 냉각기(MRC-1011DSB)를 설치하여 온도를 0~30°C ($dT/dx = -15.79 \sim -15.00^\circ\text{C}/\text{cm}$)까지 조절할 수 있도록 하였다. 또한, 체류시간에 의한 영향을 파악하기 위하여 출구덕트(원통관)의 길이조절이 가능하도록 구성하였다. 응축성 가스상 물질의 입자화에 미치는 온도경사 및 체류시간의 영향은 DMA(Differential Mobility Analyzer)와 CPC(Condensation Particle Counter)로 구성된 SMPS(Scanning Mobility Particle Sizer, TSI Inc., Model: 3936L-75N (DMA 3081, CPC 3775))를 이용하여 입경분포를 측정하여 파악하였다. SMPS를 이용하여 응축된 액적의 입경분포를 측정할 때는 Diffusion dryer로 먼저 수분을 제거하였으며, 액적의 개수농도가 상당히 높기 때문에 측정의 정확성을 확보하기 위하여 희석기(DI-120, HCT Co. LTD.)로 100배 희석하여 입경분포를 측정하였다. 또한 측정의 재현성을 확보하기 위하여 모든 측정은 3

회 이상 이루어졌다.

본 연구에 사용된 액체상 흡착제 TMDS(Sigma aldrich, 98% 이상)는 일정온도로 유지된 임핀저에서 50 mL/min의 질소가스(N₂)로 Bubbling하여 주입(주입량: 47.61 mg/min)하였으며, 응축성물질의 전구물질(목초액)과 함께 고온반응로(실온~800°C)를 통과하게 된다. TMDS의 주입에 따른 응축성물질의 입경분포 변화특성을 파악하기 위하여, TMDS 공급량(가열판의 온도), 온도경사 및 체류시간(출구덕트의 길이 조절) 등을 변화시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1 응축성 물질의 거동

3.1.1 응축성 물질의 휘발량에 따른 하류부에서의 입자생성 특성

그림 2는 반응로의 가동온도를 실온~800°C의 범위로 변화시키면서 응축성 가스상물질의 거동 특성을 나타낸 것이다. 반응로 후단으로부터 0.38 m 떨어진 지점(실온기준의 체류시간: 0.35초)에서 냉각기를 가동하지 않은 상태에서 입경분포를 측정된 결과이

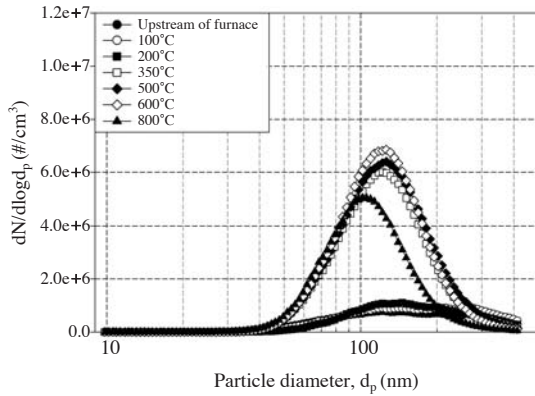


Fig. 2. Effect of heating temperature in a tubular reactor on particle size distribution of condensing species (Residence time: 0.35 s, T_f =room temperature ~ 800°C, T_c =room temperature).

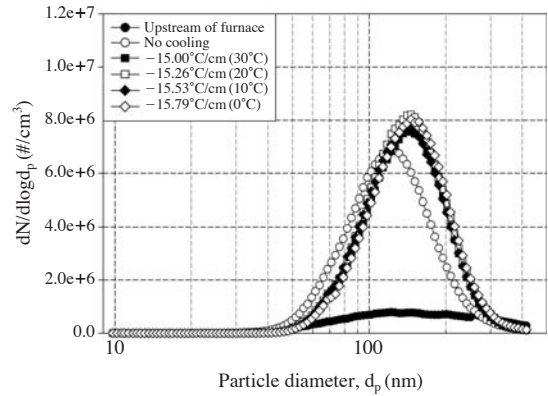


Fig. 3. Effect of temperature gradient downstream of a tubular furnace on particle size distribution of condensing species (Residence time: 0.35 s, T_f =600°C, T_c =0 ~ 30°C).

다(희석배수 100배, 이하 모두 동일 적용). 반응로의 가동온도가 100°C와 200°C의 경우에는 총입자개수 농도가 약 6×10^5 #/cm³를 나타내고 있으나, 가동온도 350~600°C에서는 총입자개수농도가 약 3×10^6 #/cm³로 약 5배의 액적이 생성되었음을 알 수 있다. 이는 반응로의 온도가 높아짐에 따라 Atomizer에서 발생된 목초액 액적이 잘 휘발되어 응축성 가스상 분자들이 많아지기 때문에, 후단에서 입자의 생성 및 성장 메커니즘에 의해 많은 수의 입자가 생성되었음을 알 수 있다. 350°C 이상에서는 입경분포상의 차이가 미미한 것으로 보아, 350°C에서 목초액 액적이 대부분 휘발되었음을 알 수 있다.

목초액의 가열온도가 100°C에는 기하평균입경이 159 nm, 200°C에는 155 nm를 나타내었으나, 350~600°C 범위에서는 기하평균입경이 약 110~123 nm의 값을 나타내었다. 이는 낮은 온도에서는 액적으로 존재하던 것들이 높은 온도에서는 휘발되어 가스상으로 전환된 후, 핵생성, 응축, 응집에 의해 작은 입자들이 많이 생성되었기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 온도별 총부피농도로 살펴본 결과, 발생된 응축성 물질의 총부피농도(2.7×10^{12} nm³/cm³)보다 높은 총부피농도(5.4×10^{12} nm³/cm³)를 가진 응축성 물질이 350°C 이상의 온도에서 발생됨을 알 수 있었다. 이는 SMPS의 측정범위보다 큰 입자들이 휘발되어 입자의 생성에 관여하였음을 의미한다. 또한 800°C에서는 입경분포가 오히려 작아지는 경향을 나타내고 있

으나, 이는 응축성 가스상 물질이 너무 고온이 되면 고온 분해되어 입자로 형성되는 것이 지연되었기 때문인 것으로 판단된다. 그러므로 바이오매스의 탄화 공정에서 발생하는 응축성 가스상 물질의 모사시스템을 구성하기 위해서는 약 350°C 이상의 가열장치가 필요함을 알 수 있었다.

3. 1. 2 반응로 후단의 온도경사에 따른 응축성 물질의 거동

반응로에서 휘발되는 응축성 물질의 양을 일정하게 유지하기 위하여 반응로의 온도를 600°C로 고정하였으며, 반응로 후단의 냉각기 온도를 0°C, 10°C, 20°C, 30°C로 변화시켰을 때 온도경사 ($dT/dx = -15.79 \sim -15.00$ °C/cm)가 응축성 물질의 입경분포 변화에 미치는 영향을 살펴보았다. 그림 3에 측정결과를 나타내었으며, 비교를 위해 반응로 전단부와 냉각기 미가동 상태에서 측정된 입경분포 결과도 함께 나타내었다.

냉각기의 온도를 30°C에서 0°C로 변화시켰을 때, 기하평균입경은 141.13~136.40 nm 범위로서 입경변화가 크지 않은 것으로 나타났으며, 총입자개수농도는 3.09×10^6 #/cm³에서 2.96×10^6 #/cm³ 범위로서 커다란 변화는 없는 것으로 나타났다. 즉, 냉각기의 냉각온도를 0~30°C로 변화시키더라도 이 온도경사 범위에서는 입경분포의 변화(기하평균입경과 총입자개수농도)가 크지 않다는 것을 알 수 있었다. 온도경

사에 따른 기하평균입경의 변화로 볼 때, 냉각기 미가동 상태에서 측정된 기하평균입경 119.71 nm보다는 약 14~18% 정도 증가하기는 했으나, 투입되는 에너지에 비해 입자크기의 변화가 크지 않은 것으로 나타났다. 이것은 기존의 연구결과에서도 유사한 경향을 나타내었으며 (Lee and Park, 2010), 겨울철과 여름철의 외기온도를 토대로 쉽게 냉각할 수 있다고 판단한 본 연구의 냉각범위 내에서는 온도경사의 효과를 얻기가 어렵다는 것을 알았다. 그러므로 냉각을 통한 응축의 효과를 얻기 위해서는 온도경사를 아주 높게 유지(상당히 높은 에너지를 투입)하여야 할 것으로 판단되어진다.

3. 1. 3 반응로 후단에서의 체류시간에 따른 응축성 물질의 거동

체류시간에 따른 응축성 가스상 물질의 거동특성을 살펴보기 위하여 응축성 가스상 물질의 발생량과 온도경사를 일정하게 유지한 후, 반응로 후단 덕트의 길이를 조절하여 체류시간을 변화시켰다. 본 연구에서는 공정 내의 유량조절에 의한 방법이 체류시간의 영향을 충분히 반영할 수 없다는 Lee and Park (2010)의 연구결과를 고려하여 반응로 후단 덕트 길이를 변화시켜 체류시간을 조절하는 방법을 채택하였다. 따라서 Atomizer의 유량과 반응로의 가동온도를 일정하게 유지하여 응축성 물질의 발생량을 약 108.8 mg/min로 하였으며, 냉각기를 설치하지 않은 상태에서 튜브의 길이를 조절하여 5개의 지점(반응로 전단, 반응로 후단으로부터 0.38 m (0.35 s), 1 m (0.68 s), 2 m (1.23 s), 3 m (1.78 s) 떨어진 지점)에서 각각 입경분포를 측정하였다. 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 응축성 물질이 휘발되어진 후에는 입경분포 변화에 커다란 차이를 나타내고 있지는 않지만, 하류부로 갈수록(체류시간이 증가할수록) 액적의 기하평균입경이 119.71 nm (체류시간: 0.35 s)에서 139.86 nm (체류시간: 1.78 s)로 다소 증가하며, 총입자개수농도는 $2.80 \times 10^6 \text{ #/cm}^3$ 에서 $2.29 \times 10^6 \text{ #/cm}^3$ 로 다소 감소하는 것으로 나타났다. 반응로 후단에서부터의 체류시간이 약 2초 이하로써 입자가 크게 성장하고 있지는 않지만, 온도경사에 의한 영향보다는 크게 변화함을 알 수 있었다. 기존의 Lee and Park (2010)의 연구에서는 DOP 입자가 두 배 정도의 크기로 성장하는 데 10초라는 체류시간이 필요함을 보여주었다. 따라서 체류

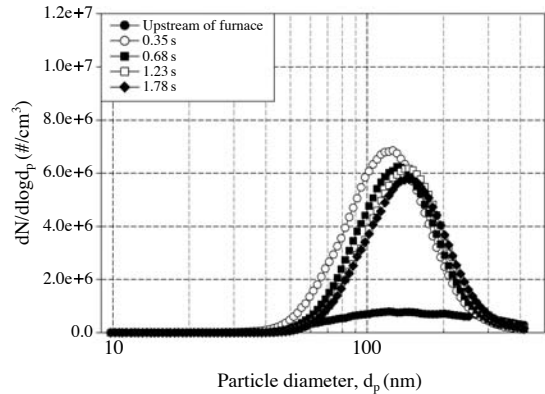


Fig. 4. Effect of residence time downstream of a tubular reactor on particle size distribution of condensing species (Residence time: 0.35~1.78 s, $T_r=600^\circ\text{C}$, $T_c=\text{room temperature}$).

시간을 증가시키면 응축성 가스상 물질로부터 전환되는 입자의 크기를 보다 효과적으로 조절할 수 있을 것으로 판단된다.

3. 2 흡착제 주입에 따른 응축성 물질 거동

3. 2. 1 흡착제의 주입량 (가열판의 가열온도)에 따른 흡착제 발생특성

그림 5는 Atomizer에 목초액을 주입하지 않고 반응로의 가동온도는 600°C 로 유지하였으며, TMDS의 주입조건 (N_2 가스 유량: 50 mL/min, 가열판의 온도: 실온~ 65°C)에 따른 액체상 흡착제의 입경분포 변화를 나타낸 것이다. 반응로 후단으로부터 0.38m 떨어진 지점 (체류시간: 0.35초)에서 냉각기를 가동하지 않은 상태에서 입경분포를 측정된 결과이다. 가열온도를 실온에서 65°C 로 증가시키에 따라 실온에서의 기하평균입경 120.15 nm, 총입자개수농도 약 $5.29 \times 10^5 \text{ #/cm}^3$ 에서 점차 증가하여 65°C 의 경우에는 기하평균입경 146.68 nm, 총입자개수농도 약 $4.48 \times 10^6 \text{ #/cm}^3$ 로써, 기하평균입경은 약 22%, 총입자개수농도는 약 8.5배 증가하였음을 알 수 있다. 이는 가열판의 온도가 높아짐에 따라 임핀저에서 TMDS가 액적 또는 가스상으로 많이 발생되기 때문에, 후단에서 입자의 생성 및 성장 메커니즘에 의해 많은 수의 입자가 생성되었음을 알 수 있다.

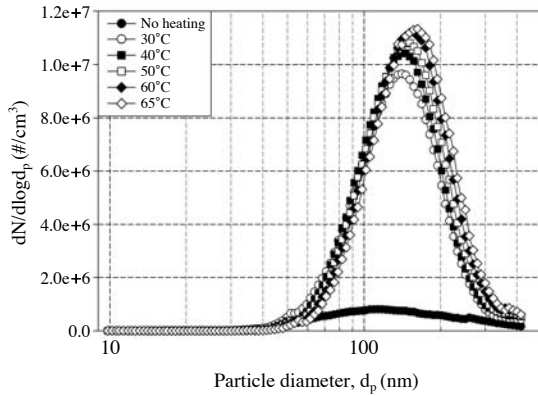


Fig. 5. Effect of heating temperature of an impinger on particle size distribution by TMDS injection (Residence time: 0.35 s, $T_i=600^\circ\text{C}$, $T_c=\text{room temperature}$, $T_f=\text{room temperature} \sim 65^\circ\text{C}$).

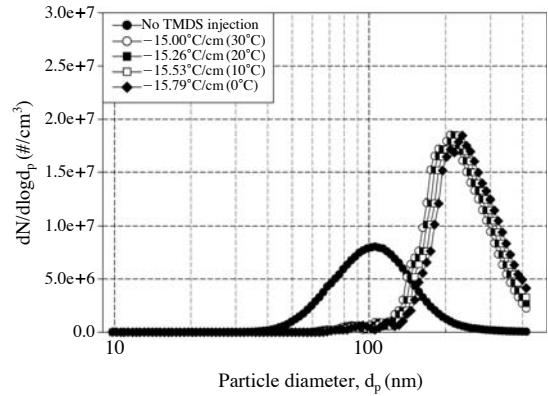


Fig. 7. Effect of temperature gradient on particle size distribution of condensing species by TMDS injection (Residence time: 0.35 s, $T_i=600^\circ\text{C}$, $T_c=0 \sim 30^\circ\text{C}$, $T_f=40^\circ\text{C}$).

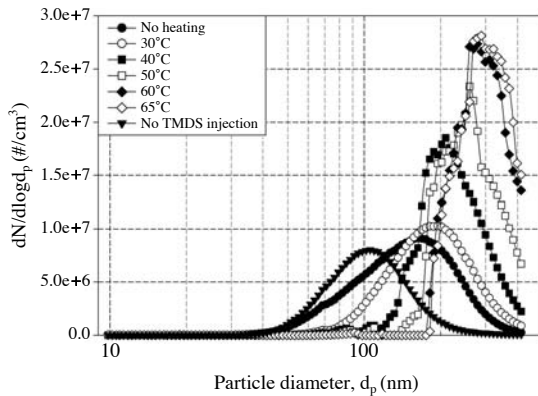


Fig. 6. Effect of TMDS supplying amount on particle size distribution of condensing species (Residence time: 0.35 s, $T_i=600^\circ\text{C}$, $T_c=\text{room temperature}$, $T_f=\text{room temperature} \sim 65^\circ\text{C}$).

3. 2. 2 흡착제 주입에 따른 응축성 물질의 배출특성
그림 6은 반응로의 온도를 600°C 로 일정하게 유지하고, TMDS 주입을 위한 가열온도를 실온(18°C)에서 65°C 로 변화시키면서 응축성 가스상 물질의 흡착 거동특성을 나타낸 것이다. 입경분포는 반응로 후단으로부터 0.38 m 떨어진 지점 (체류시간: 0.35초)에서 냉각기를 가동하지 않은 상태로 측정하였다. 비교를 위해 TMDS를 주입하지 않고 실온인 상태에서 측정된 입경분포 결과도 함께 나타내었다. 가열판의

온도가 실온(18°C)에서는 기하평균입경이 141.72 nm, 총입자개수농도가 $4.36 \times 10^6 \text{ #/cm}^3$ 를 나타내고 있으나, 65°C 에서는 기하평균입경 285.69 nm, 총입자개수농도가 약 $7.29 \times 10^6 \text{ #/cm}^3$ 로서 약 102%, 약 67%로 증가하는 것으로 나타났다. 또한 TMDS를 주입하지 않았을 때의 기하평균입경 103.47 nm, 총입자개수농도 약 $3.09 \times 10^6 \text{ #/cm}^3$ 에 비해 약 176%, 약 136%로 증가하는 것으로 나타났다. 이는 가열온도가 높아짐에 따라 임핀저에서 발생된 TMDS 분자들이 증가하여 Atomizer에서 발생된 목초액 액적과의 반응이 활발히 이루어져, 후단에서 입자의 생성 및 성장 메커니즘에 의해 많은 수의 입자가 생성되고 성장하였음을 알 수 있다. 그러나 TMDS의 물리화학적 특성상 끓는점이 약 70°C 로써 그 이상으로 가열하는 것은 그다지 효과적이지 않을 것으로 사료된다.

3. 2. 3 흡착제 주입과 냉각에 따른 응축성 물질의 배출특성

흡착제 주입에 의한 응축성 물질의 흡착 시, 반응로 후단의 냉각(온도경사)에 의한 제거효과를 살펴보기 위하여, 임핀저 온도를 40°C , 반응로의 온도를 600°C 로 고정하였으며 반응로 후단의 냉각온도는 0°C , 10°C , 20°C , 30°C 로 변화시켰다. 그림 7에 측정결과를 나타내었으며, 비교를 위해 TMDS를 주입하지 않고 반응로 온도를 실온으로 유지하였을 때의 입경분포 결과도 함께 나타내었다.

냉각기의 온도를 30°C에서 0°C로 변화시킬 수록 기하평균입경이 212.35 nm에서 236.57 nm로 다소 증가하는 것으로 나타났으며, 총입자개수농도는 $5.45 \times 10^6 \text{ \#/cm}^3$ 에서 $5.38 \times 10^6 \text{ \#/cm}^3$ 으로 다소 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 전체적으로 볼 때, 냉각기의 냉각온도를 0~30°C로 변화시키더라도 이 온도범위에서는 입경분포의 변화(기하평균입경과 총입자개수농도)가 크지 않다는 것을 알 수 있었다. 전술한 바와 같이, 냉각을 통한 응축의 효과를 얻기 위해서는 온도경사를 아주 높게 유지(상당히 높은 에너지를 투입)하여야 할 것으로 판단된다.

3. 2. 4 흡착제 주입과 체류시간에 따른 응축성 물질의 배출특성

흡착제 주입과 체류시간에 따른 응축성 가스상 물질의 거동특성을 알아보기 위하여 앞 절에서와 같이 응축성 가스상 물질의 발생량과 온도경사를 일정하게 유지한 후, 반응로 후단 덕트의 길이(반응로로부터 0.38 m (0.35 s), 1 m (0.68 s), 2 m (1.23 s), 3 m 떨어진 지점 (1.78 s))를 조절하여 체류시간을 변화시켰다. 측정결과를 그림 8에 나타내었으며, 비교를 위해 반응로로부터 0.38 m 지점 (0.35 s)의 경우에는 TMDS를 주입하지 않고 측정된 입경분포 결과도 함께 나타내었다. 반응로로부터 0.38 m 지점에서 측정된 입경분포 결과로부터, TMDS 주입에 의해 액적의 기하평균입경이 114.94 nm에서 210.07 nm로 약 83% 정도 증가하였고, 총입자개수농도는 $3.20 \times 10^6 \text{ \#/cm}^3$ 에서 $4.68 \times 10^6 \text{ \#/cm}^3$ 로 약 46% 정도 증가하는 것으로 나타났다. 응축성 물질이 휘발되어진 후 최종 입경분포는 TMDS 주입에 의해 하류부로 갈수록 (체류시간이 증가할 수록) 액적의 기하평균입경이 114.94 nm에서 276.42 nm로 약 1.4배 정도 증가하고 있음을 알 수 있다. 또한 총입자개수농도는 $3.20 \times 10^6 \text{ \#/cm}^3$ 에서 $3.90 \times 10^8 \text{ \#/cm}^3$ 로 TMDS를 주입하는 정도에 상응하는 개수농도가 증가하였으나, 체류시간이 증가할수록 약 20% 정도 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 TMDS의 주입에 따라 체류시간이 증가할수록 액적의 기하평균입경은 증가하고, 총입자개수농도는 감소하는 것으로 나타나 입자의 성장 메커니즘이 효과적으로 작용하고 있다는 것을 알 수 있었다.

본 연구에서의 체류시간이 약 1.78초(반응로 후단으로부터의 지점)로써 체류시간은 2초 이하일지라도

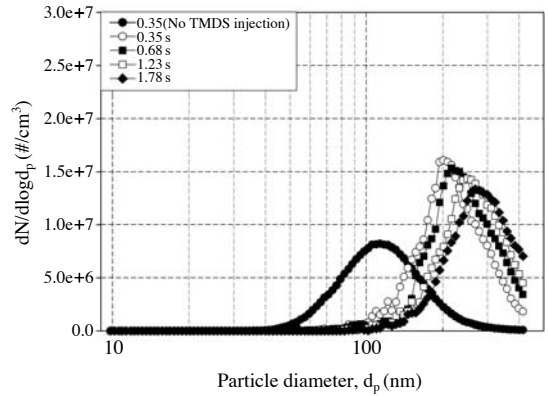


Fig. 8. Effect of residence time on particle size distribution of condensing species by TMDS injection (Residence time: 0.35~1.78 s, $T_r=600^\circ\text{C}$, $T_c=\text{No control}$, $T_i=\text{room temperature}$).

입자가 크게 성장할 수 있음을 알 수 있었으며, 온도경사에 의한 영향보다는 훨씬 큼을 알 수 있다. Lee and Park (2010)의 연구에서도 DOP 입자가 약 10초라는 체류시간에서 두 배 정도의 크기로 성장하였음을 보여주고 있다. 따라서 체류시간을 적절히 조절하면 응축성 가스상 물질로부터 전환되는 입자의 크기를 보다 효과적으로 조절할 수 있을 것으로 판단된다.

향후 발생하는 응축성 물질을 효과적으로 제어하기 위해서는, 체류시간 조절에 의한 입자의 성장과 고비표면적의 흡착제 선정 및 주입량 조절을 활용함이 효과적이라는 것을 알 수 있었다. 즉, 입자의 생성 및 성장 메커니즘을 최대한 활용하여, 집진설비에서 최소 집진효율을 가지는 입경범위의 입자들이 생성되지 않도록 하는 것이 응축성 물질을 효과적으로 제어하는 방안이 될 것이다.

4. 결 론

바이오매스의 탄화과정 시 발생하는 목초액을 응축성 가스상 물질의 전구물질로 이용하여 시스템 내에서의 온도경사 및 체류시간이 응축성 가스상 오염물질의 입자화에 미치는 영향을 파악하였으며, 액체상 흡착제 TMDS의 주입에 의한 응축성 가스상 오염물질의 제거특성을 입경분포 변화로부터 살펴보고

다. 본 연구를 통하여 얻은 결론은 다음과 같다.

- (1) 바이오매스의 탄화공정에서 발생하는 응축성 가스상 물질의 전구물질로 선정된 목초액은 반응로의 가열온도가 높아짐에 따라 휘발특성이 높아 가스상태로 많이 전환되며, 그 발생량의 차이에 따라 입경분포가 달라짐을 알 수 있었다. 또한 응축성 가스상 물질이 입자로 생성 및 성장하는 데 있어, 반응로 후단에서 냉각에 의한 온도경사 (dT/dx)의 영향은 크지 않은 것으로 나타났다. 이를 통하여 응축성 가스상 물질을 응축법에 의해 제거하기 위해서는 에너지를 많이 투입하여 급격한 응축을 유도하여야 할 것으로 판단되어진다. 반면, 반응로 후단에서의 체류시간이 응축성 가스상 물질이 입자로 생성 및 성장하는 데 비교적 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 따라서 향후 발생하는 응축성 물질을 효과적으로 제어하기 위해서는 체류시간을 조절함으로써 응축성 물질을 입자화하여 크기를 효과적으로 조절할 수 있을 것으로 판단된다.
- (2) 실리카 전구물질인 TMDS의 주입으로 인해 가스상으로 전환된 응축성 물질이 실리카 입자에 흡착되어, 응축성 물질의 입자화 메커니즘이 제어되었음을 입경분포 결과로부터 알 수 있었다. 여기에는 흡착제의 주입량 및 체류시간이 비교적 큰 영향인자라는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 환경부의 차세대에코이노베이션기술개발사업 “응축성 가스상 물질의 입자화 제거기술 개발(2012000110003)”에 의해 수행되었으며, 경제적인 지원에 감사드립니다.

References

Abd-Elhady, M.S., M.R. Malayeri, and H. Müller-Steinhagen (2009) Fouling problems in exhaust gas recirculation coolers in the automotive industry, Proceedings of

International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning, 125-133.

Kim, J.-S., S.-W. Park, J.-H. Choi, E.-Y. Lee, S.-H. Lee, and S.-H. Chung (2005) Volatile Substances and Physicochemical Characteristics of Pyroigneous Liquor, Korean Journal of Food Preservation, 12(6), 658-661. (in Korean with English abstract)

Lee, H.-I., S.-W. Kim, and C.-W. Park (2011) A Study on the Characteristics of Natural Polymer Coagulants from Pyroigneous Liquid and Chitosan and the Application Possibility in Dredge muddy water, Journal of Korean Society of Urban Environment, 11(3), 325-331. (in Korean with English abstract)

Lee, M.-H. and B.H. Park (2010) Effect of temperature gradient and residence time on droplet formation of gaseous Di-Octyl Phthalate, Particle and Aerosol Research, 6(1), 1-7. (in Korean with English abstract)

Lee, M.-H., K. Cho, A.P. Shah, and P. Biswas (2005) Nanostructured Sorbents for Capture of Cadmium Species in Combustion Environments, Environmental Science and Technology, 39(21), 8481-8489.

Okuyama, K., Y. Kousaka, S. Kreidenweis, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (1988) Studies in Binary Nucleation: the dibutylphthalate/dioctylphthalate System, Journal of Chemistry Physics, 89(10), 6442-6453.

Park, S., J. Ku, Y. Lim, L. Xu, Y. Seo, I. Lee, and H. Ha (2009) Characteristics of pyrolysis gas production in charcoal production process of lignocellulosic biomass, Proceeding of the fall meeting of Journal of The Korean Society for New and Renewable Energy, 443-446.

Saixiyaletu, J.Y. Kim, S.-G. Shim, H.C. Jin, and J.S. Kim (2013) Physico-Chemical Characterization of Black Carbon Emitted from Coal-fired Power Plant, Charcoal Kiln and Diesel Vehicle, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 29(2), 152-162. (in Korean with English abstract)

Smolik, J. and J. Vitovec (1989) Condensation of Supersaturated Vapors: Homogeneous Nucleation of Dioctylphthalate (DOP), Aerosol Science and Technology, 10, 483-490.

Subbarao, K.K.S., C.C.M. Rindt, and A.A.V. Steenhoven (2011) Effect of condensing species on particulate fouling, Proceedings of International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning, 201-209.