

# 액체상흡착제(HMDS) 주입조건에 따른 응축성 가스상 물질의 거동특성 비교 Behaviour of Condensing Gaseous Species by Injection of Liquid Adsorbents (HMDS) in Combustion Facility

김용구 · 이상열 · 봉춘근<sup>†</sup> · 김현상\*  
Yong-Gu Kim · Sang-Yul Lee · Choon-Keun Bong<sup>†</sup> · Hyun-sang Kim\*

그린솔루스 · \*유니엔스  
Greensolus Co. Ltd. · \*Uniens Co. Ltd.

(Received March 31, 2015; Revised April 17, 2015; Accepted May 18, 2015)

**Abstract** : In this study, we were clearly identify the behaviour characteristics on particle size distribution of a condensing species by injection condition of HMDS (Hexa Methyl Di-Silazane, silica precursor that is one of liquid adsorbents) to remove condensing gaseous species as using pyrolygneous liquor generated during carbonization process of biomass as precursor of condensing gaseous species. When using HMDS to remove the condensing gaseous species by growth machanism of particles, we could be controlled properly particles size such as amount of adsorbent injection, residence time, heating temperature and MFC flux. Especially, in case of using the silica precursor, in consideration of the physical and chemical properties of the boiling point, the specific gravity and the molecular weight, we found that the condensing species could be effectively controlled by particles granulation.

**Key Words** : Biomass Combustion, Condensing Species, Particle Formation, Particle Growth, Silica Precursor (HMDS)

**요약** : 본 연구에서는 바이오매스의 탄화과정 시 발생하는 목초액을 응축성 가스물질의 전구물질로 이용하여 발생하는 응축성 가스상 오염물질을 제거하기 위하여 액체상 흡착제중 실리카 전구물질인 HMDS의 주입조건에 따른 응축성물질의 입경 분포 변화특성을 명확히 파악하고자 하였다. 응축성 가스상 물질을 입자화시켜 제거하기 위하여 액체상 흡착제인 HMDS를 이용할 경우, 흡착제의 주입량, 체류시간 및 가열온도, MFC 유량 등의 적절한 조절로써 입자화 크기를 조절할 수 있었다. 특히 실리카 전구물질을 도입시 끓는점, 밀도(비중), 분자량 등의 물리화학적 특성을 고려하면, 발생하는 응축성 물질을 효과적으로 입자화시켜 제어 가능할 것으로 판단된다.

**주제어** : 바이오매스 연소, 응축성 물질, 입자 생성, 입자 성장, 실리카 전구물질(헥사메틸디실라잔)

## 1. 서론

석탄화력발전소, 제철소, 소각로, 보일러 등의 연소시설에서 배출되는 고온 배가스는 입자 상태의 오염물질(미세먼지, 초미세먼지, 금속화합물 등), 탄화수소(HC), 휘발성유기화합물(VOCs), 질소산화물(NOx) 및 황산화물(SOx), 염화수소(HCl) 등과 같은 가스 상태의 오염물질, 수증기 등을 함유하고 있다.<sup>1)</sup>

최근에는 우리 인류가 에너지 위기, 온실가스에 의한 지구온난화 및 화석연료의 고갈이라는 문제에 직면하면서 기존에 주로 이용하던 화석연료 등의 대안으로써 재생가능하고 지속가능한 자원인 바이오매스(Biomass) 등의 사용에 대한 관심이 높아지고 있다. 국내에서는 2012년부터 신재생에너지의무할당제도(Renewable Portfolio Standards, RPS)를 도입함에 따라 화력발전소는 유연탄 외에 바이오매스, RDF, 폐목재류, 폐타이어칩 등을 연료로 사용할 계획을 검토하고 있다.<sup>2)</sup> 이러한 연료사용에 따른 연소시설에서 발생하는 대기오염물질에는 먼지 뿐만 아니라 산성가스, 탄화수소류 및 중금속 등 고온의 응축성 물질이 다량 함유되어 있을 수

있다.<sup>2,3)</sup> 또한, 바이오매스의 열분해(탄화과정)/가스화 공정에서는 유용한 물질의 생산외에 비산재나 질소산화물, 황산화물, 타르와 같은 부산물도 생성된다. 이렇게 생성된 타르는 성분물질의 이슬점 이하의 온도에서 응축되기 때문에 연료라인이나 필터, 엔진, 터빈 등을 막히게 하거나 오염시키는 등의 문제를 야기시킬 수 있다.<sup>4)</sup> 따라서 이러한 물질들을 적절하게 처리되지 않고 후속공정으로 유입될 경우 시스템 내부를 부식시키거나 열효수장치 등의 벽면에 부착되어 파울링(fouling)을 발생시켜 시스템 내부의 열효율을 저하시킬 뿐만 아니라, 집진장치 등에 압력손실을 증가시켜 시스템 운전에 악영향을 미치게 된다.<sup>2,5)</sup>

Saixiyaletu<sup>3)</sup> 등의 연구에서는 화석연료, 바이오연료 및 바이오매스 등의 불완전연소에 의해 햇빛을 흡수하는 검은색 입자인 BC (Black Carbon)이 생성된다고 하였다. Vander<sup>6)</sup>는 연소생성 입자의 나노구조는 연소과정에서의 온도, 체류시간 등 입자생성 조건에 따라 달라지며, 입자의 흡수 및 산란특성 등 광학적 특성이 달라지기 때문에 인체에 미치는 위해성 뿐만 아니라, 기후변화에 미치는 영향도 달라질 수 있다고 하였다. 이러한 나노입자는 공기중에서 호흡으

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: gbmail@naver.com Tel: 070-8290-5050 Fax: 0505-829-5060

로 인해 인체 내로 흡입될 경우 큰 입자에 비해 더욱 인체 깊이가 들어가 침착될 수 있으며, 흡입된 나노입자는 신체 안에서 상피세포와 혈관 또는 림프 조직에 침투하여 뼈골, 간, 신장, 비장, 심장 등과 같은 민감한 기관까지 이동할 수 있다. 또한 코의 후각조직을 통해 흡입된 나노입자는 뇌로의 전이 현상까지 일으킬 수 있다고 알려져 있다.<sup>7)</sup>

그러나 이와 관련하여 산업시설 등의 연소과정에서 배출되는 배가스의 응축성분을 포함한 가스상 오염물질을 제거하기 위한 응축성 물질의 거동에 대한 연구는 활발하게 이루어지지 않고 있는 것으로 판단된다. 일반적으로 석탄의 탈휘발화 과정중 발생하는 휘발분의 약 50%는 타르 성분으로써 2차 탈휘발화 과정을 거쳐 탄소가 주성분인 그을음(soot)을 발생시키는 것으로 알려져 있다. 휘발분이 많은 아역청탄 계열은 타르의 발생, 즉 soot의 발생량이 많으며, 화력발전소에서 연소하였을 때 회 중에 미연분이 포함된 것으로 나타났다.<sup>8)</sup> Lee<sup>9)</sup> 등은 6,080 kcal/kg의 역청탄으로 설계된 발전소 보일러에서 국부적인 열불균형 및 화염편류 현상에 따른 NOx, SOx 등의 오염물 생성, 환경성, 집진성, 회부착성 등의 각종 문제를 발생시키며, 특히 미연탄소의 증가 및 비회(fly ash)중 tar와 soot 발생량 증가로 어려움을 겪고 있다고 하였다. Mastral<sup>10)</sup>는 페타이어 연소시 아로마 탄화수소(Hydrocarbons)에 의해 형성된 다환방향족탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, PAH) 중 대부분의 휘발성 PAH는 주로 화석연료의 연소과정에서 생성되는 발암원인이 될 수 있다고 알려져 있으나, 필터나 스크러버(scrubbers) 등으로 제거되기 어렵기 때문에 흡수제(sorbents)를 사용하여 제거하는 실험을 수행하였다.

국내에서는 DOP 가스의 액적형성에 미치는 온도경사 및 체류시간의 영향에 대하여 연구되어진 바 있다.<sup>11)</sup> 이 외에 연소공정에서 발생하는 중금속 물질인 카드뮴을 제거하기 위하여 나노구조의 흡착제(montmorillonite, MMT) 및 액상 전구물질(Tetra Methyl Di-Siloxane, TMDS)을 주입하여 물리/화학적 흡착을 통해 효과적으로 제거할 수 있다는 연구 결과도 있다.<sup>12)</sup> Kim<sup>2)</sup> 등의 연구에서는 바이오매스의 탄화공정에서 발생하는 응축성 가스상 물질의 전구물질로 선정된 목초액은 반응로의 가열온도가 높아짐에 따라 휘발 특성이 높아 가스상태로 많이 전환되며, 그 발생량의 차이에 따라 입경분포가 달라지는 것으로 나타났다. 또한, 실리카 전구물질인 TMDS의 주입으로 인해 가스상으로 전환된 응축성 물질이 실리카 입자에 흡착되어 응축성 물질의 입자화 메커니즘이 제어가능함을 입경분포 거동으로 알 수 있었으며, 흡착제의 주입량 및 체류시간이 비교적 큰 영향인자인 것으로 나타났다.

대표적인 고효율 입자상물질 처리시스템인 전기집진기나 여과집진장치 등은 0.1~0.3  $\mu\text{m}$  입자범위에서 최소의 집진 효율로 나타나고 있다. 특히, 석탄화력발전소 등 연소공정이나 석탄과 바이오매스 등과의 혼소시 발생하는 배가스의 물질들은 0.05~0.15  $\mu\text{m}$  입자범위의 물질들이 다량 함유되어 있어서 Johansson<sup>13)</sup>에서와 같이 입자의 핵생성(Nucleation),

성장(Condensation, Coagulation) 등의 성장 메커니즘과 물리화학적 흡착(Physisorption, Chemisorption) 메커니즘을 활용하여 입자크기를 크게 조절하여 응축성 물질을 효율적으로 제거할 필요가 있다고 판단된다. 또한, 응축성 물질의 종류에 따라 제거하는데 활용할 메커니즘이 달라질 수 있으므로, 이에 대한 심층적인 연구를 통하여 보다 효과적인 제거시스템을 개발할 필요가 있다. 이러한 응축성 물질의 거동을 파악하여 바이오매스 등 신재생에너지의 사용증가에 따라 조성변화가 예견되는 배가스를 효율적으로 처리하여 시스템에 가중될 수 있는 악영향을 제거할 수 있는 처리기술 개발이 필요할 것으로 판단된다.

본 연구에서는 석탄화력발전소 등에서 RPS제도의 시행에 따라 RDF, 목재펠릿, 우드칩 등을 포함하는 바이오매스 등과의 혼소시 처리가 잘 되지 않는 0.05~0.3  $\mu\text{m}$ 의 나노입자를 포함하는 미세먼지, 산성가스, 탄화수소류 등을 포함하는 고온 배가스의 응축성 물질의 발생가능성을 고려하여 이에 대한 효율적인 처리시스템 개발을 위하여 수행되었다. 따라서 참나무류 등의 바이오매스 탄화공정시 발생하는 목초액을 대표적인 응축성 가스상 전구물질로 삼아, 입자의 생성, 성장 및 흡착 메커니즘을 응용하여 응축성 가스상 물질을 제거하기 위하여 액체상 실리카 전구물질인 TMDS와 유사한 물리화학적 특성을 가진 HMDS (Hexa Methyl Di-Silazane)를 도입하여 그 입자거동 특성을 파악하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 응축성 물질의 발생원으로 참나무의 탄화공정에서 추출된 목초액(pyrolygneous liquid)을 사용하였다. 사용한 목초액의 물리적 특성은 한국과학기술연구원의 특성분석센터에 의뢰하여 분석하였으며, Table 1에 나타난 바와 같이 비중 1.02, 표면장력 0.043 N/m, 굴절률 1.346, 점도  $1.5 \times 10^{-3}$  Pa·s, pH 4.1, 끓는점 133.9 $^{\circ}\text{C}$ 을 갖는 것으로 나타났다.<sup>1)</sup>

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

Atomizer에 약 30 mL의 액상 목초액을 주입하고 압축공

Table 1. Physical properties of pyrolygneous liquid used in this study

	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]	$1.5 \times 10^{-3}$	KS M 0531 : 2011
pH [-]	4.1	KS M 0011 : 2008
Boiling point [ $^{\circ}\text{C}$ ]	133.9	KS M 1071-2 : 2007

\* Kim et al. (2013)

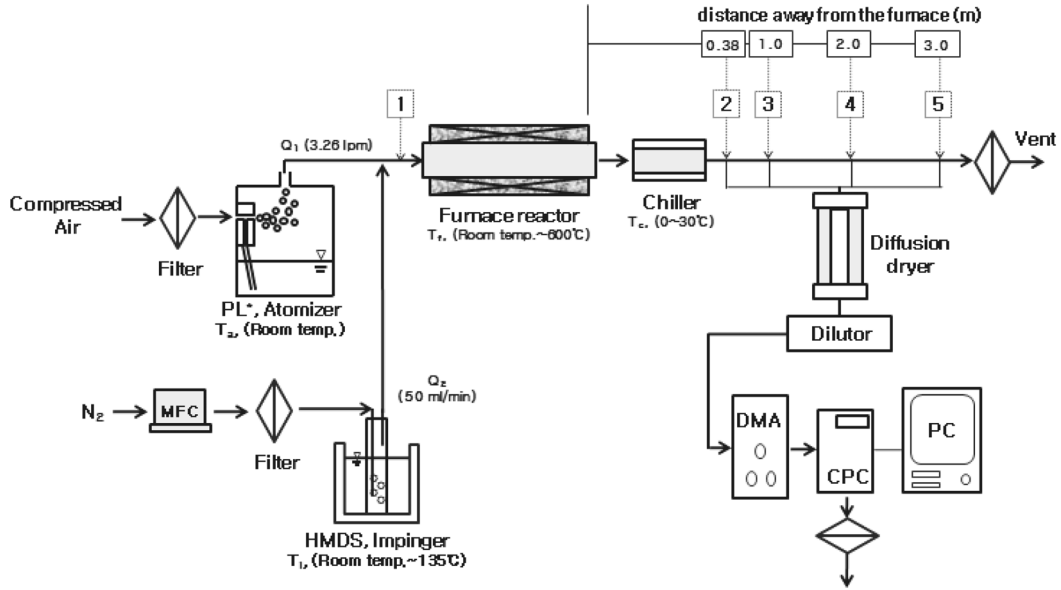


Fig. 1. Experimental setup to clarify the behaviour of condensing species.

기를 공급하면 목초액 액적이 발생되고(목초액의 공급량 : 약 108.8 mg/min), 이들이 후단의 튜브형 반응로에서 휘발되어 응축성 가스상 물질로 전환되게 된다. 바이오매스의 탄화공정에는 일반적으로 공기를 사용하지 않지만, 향후 바이오매스의 연소효과를 고려하여 공기를 유체로 사용하였다. 반응로 가동온도에 따른 응축성 가스상 물질의 휘발특성을 파악하기 위하여 실온에서부터 600°C까지 변화시켰으며, 반응로 후단부에서 온도경사의 영향을 파악하기 위하여 냉각기(MRC-1011DSB, 모노펌프, 한국)를 설치하여 온도를 0~30°C (dT/dx = -15.79~15.00 °C/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, 미국))를 이용하여 입경분포를 측정하여 파악하였다. SMPS를 이용하여 응축된 액적의 입경분포 측정시 Diffusion dryer로 먼저 수분을 제거하였으며, 액적의 개수농도가 상당히 높기 때문에 측정의 정확성을 확보하기 위하여 희석기(DI-120, HCT Co. LTD., 한국)로 100배 희석하여 입경분포를 측정하였다. 또한 측정의 재현성을 확보하기 위하여 모든 측정은 3회 이상 시행하였다.

본 연구에 사용된 액체상 흡착제 HMDS(삼전순약, 98% 이상)의 물리화학적 특성을 Table 2에 나타냈으며, 일정 온도로 유지된 입면저에서 50 mL/min의 질소가스(N<sub>2</sub>)로 Bubbling하여 주입(주입량 : 22.85 mg/min)하였으며, 응축성물질의 전구물질(목초액)과 함께 고온반응로(실온, 600°C)를 통과하게 된다. HMDS의 주입에 따른 응축성물질의 입경분포 변화특성을 파악하기 위하여 HMDS의 공급량(가열판의 온도), 온도경사 및 체류시간(출구덕트의 길이 조절) 등을 변화시켰다.

Table 2. Physical and chemical properties of liquid adsorbents (HMDS) used in this study

	Unit	HMDS	Remark
Product name	-	1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazane	
Formula	-	C <sub>6</sub> H <sub>19</sub> NSi <sub>2</sub>	
Molecular weight	g/mol	161.4	
Color	-	Colourless	
Odour	-	Ammonia	
Bulk density	g/cm <sup>3</sup>	0.774 (at 25°C)	
Boiling point	°C	121~127 (avg, 124)	
Auto ignition	°C	325	
Purity	-	≥ 98%	
Manufacturer	-	Samchun chemical	

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. HMDS 흡착제만의 가열판의 가열온도에 따른 입경 변화 특성

Fig. 2는 Atomizer에 목초액을 주입하지 않고 반응로의 가동온도를 600°C로 유지하고, HMDS의 주입조건(N<sub>2</sub> 가스 유량 : 50 mL/min, 가열판의 온도 : 실온~135°C)에 따른 액체상 흡착제의 입경분포 변화를 나타낸 것이다. 반응로 후단으로부터 0.38 m 떨어진 지점(체류시간 : 0.35초)에서 냉각기를 가동하지 않은 상태에서 입경분포를 측정한 결과이다 (희석배수 100배, 이하 모두 동일 적용).

HMDS의 가열온도를 실온에서 135°C로 증가시킴에 따라 실온에서의 기하평균입경 121.15 nm, 총입자개수농도 약 3.18×10<sup>5</sup> #/cm<sup>3</sup>에서 점차 증가하여 65°C의 경우 기하평균입경 146.12 nm, 총입자개수농도 약 3.80×10<sup>6</sup> #/cm<sup>3</sup>로써, 기하평균입경은 약 21%, 총입자개수농도는 약 11.9배 증가하

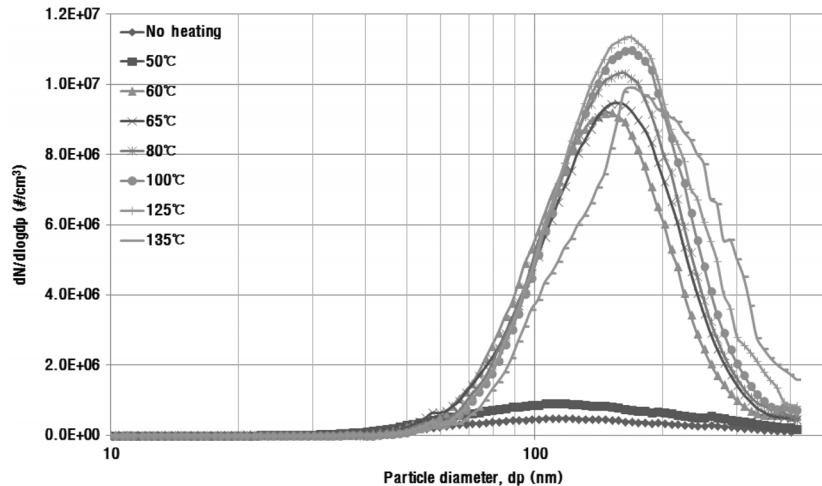


Fig. 2. Effect of heating temperature of an impinger on particle size distribution by only HMDS injection (Residence time : 0,35 s, Tf = 600 °C, Tc = room temperature, Ti = room temperature~135 °C).

였음을 알 수 있다. 135°C의 경우 기하평균입경 178.30 nm, 총입자개수농도 약  $4,24 \times 10^6$  #/cm<sup>3</sup>로써, 기하평균입경은 약 47%, 총입자개수농도는 약 13.3배 증가하였음을 알 수 있다.

이것은 가열판의 온도가 높아짐에 따라 입편저에서 HMDS가 액적 또는 가스상으로 발생량이 증가하기 때문에 후단에서 입자의 생성 및 성장 메커니즘에 의해 많은 수의 입자가 생성되었음을 알 수 있다. 또한, HMDS의 경우 끓는점이 121~127°C(평균 124°C)인데, 50°C(끓는점의 약 40%)의 경우 입경크기 분포변화는 기하평균입경은 다소 증가하며, 총입자개수농도도 다소 증가하는 경향으로 나타났다. 그러나, 60~65°C(끓는점의 약 48.39~52.42%(평균 62.5°C, 평균 50.40%))의 경우 입경크기 분포변화는 기하평균입경은 급증하며, 총입자개수농도도 급증하는 것으로 나타났다. 끓는점 부근인 약 125°C의 경우 입경크기 분포변화는 기하평균입경은 점차 증가하며, 총입자개수농도도 점차 증가하는 경향으로 나타났다. 그러나, 끓는점을 초과하여 135°C로 가열 주입시의 입경크기 분포변화는 기하평균입경은 다소 증가

하나, 총입자개수농도는 감소하는 경향을 나타냈다. 따라서 액체상 흡착제 주입시 물리화학적 특성중 끓는점을 고려하여 끓는점의 약 50~90%로 가열하여 휘발시켜 주입시키는 것이 효과적일 것으로 판단된다. 이는 TMDS의 주입시 끓는점을 전후로 하여 나타나는 것과 입경분포 변화와 유사한 경향을 나타내는 것을 알 수 있었다.

### 3.2. HMDS 흡착제 주입에 따른 응축성 물질의 거동특성

Fig. 3은 반응로의 온도를 600°C로 일정하게 유지하고, HMDS의 주입을 위한 가열온도를 실온(18°C)에서 135°C로 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 HMDS를 주입하지 않고 실온인 상태에서 측정한 입경분포 결과도 함께 나타내었다.

HMDS의 가열판의 온도가 실온(18°C)의 경우 기하평균입경 118.40 nm, 총입자개수농도  $3.99 \times 10^6$  #/cm<sup>3</sup>를 나타내

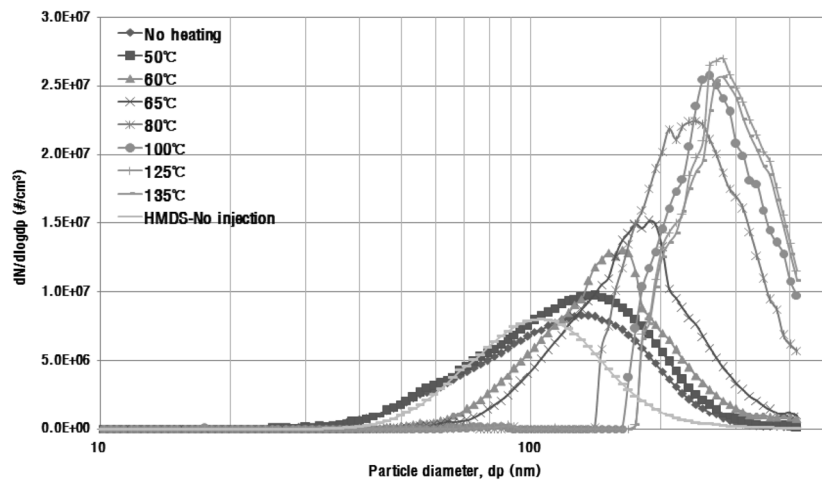


Fig. 3. Effect of HMDS heating temperature on particle size distribution of condensing species by HMDS injection (Residence time : 0,35 s, Tf = 600 °C, Tc = room temperature, Ti = room temperature~135 °C).

고 있으나, 65°C의 경우 기하평균입경 169.23 nm, 총입자개수농도 약  $5.00 \times 10^6$  #/cm<sup>3</sup>로써 약 43%, 약 25%로 증가하는 것으로 나타났다. 125°C의 경우 기하평균입경 275.43 nm, 총입자개수농도 약  $6.91 \times 10^6$  #/cm<sup>3</sup>로써 약 133%, 약 73%로 증가하는 것으로 나타났다. 또한 HMDS를 주입하지 않았을 때의 기하평균입경 103.47 nm, 총입자개수농도 약  $3.09 \times 10^6$  #/cm<sup>3</sup>에 비해 65°C의 경우 약 64%, 약 61%로 증가하는 것으로 나타났으며, 125°C의 경우 약 166%, 약 123%로 증가하는 것으로 나타났다.

이는 가열온도가 높아짐에 따라 임핀저에서 발생된 HMDS 분자들이 증가하여 Atomizer에서 발생된 목초액 액적과의 반응이 활발히 이루어져 후단에서 입자의 생성 및 성장 메커니즘에 의해 많은 수의 입자가 생성되고 성장하였음을 알 수 있다. 또한, HMDS의 경우 끓는점이 121~127°C(평균 124°C)인데, 끓는점 부근인 125°C의 경우 입경크기 분포변화는 기하평균입경은 점차 증가하며, 총입자개수농도도 점차 증가하는 경향으로 나타났다. 그러나, 끓는점을 초과하여 가열 주입시의 입경크기 분포변화는 기하평균입경은 다소 증가하나, 총입자개수농도는 점차 감소하는 경향을 나타냈다. 따라서 액체상흡착제 주입시 물리화학적 특성중 끓는점을 고려하여 휘발시켜 주입시키는 것이 효과적인 것으로 판단된다. 끓는점을 초과하여 주입시에는 가열시 소요되는 비용과 시스템 설비의 온도 상승 등을 고려한 추가적인 유지관리 비용이 과다하게 소요되어 경제성이 떨어져 효과적인 방법이 아닐 것으로 판단된다.

### 3.3. HMDS 흡착제 주입과 냉각에 따른 응축성 물질의 거동특성

흡착제 주입에 의한 응축성 물질의 흡착시 반응로 후단의 냉각(온도경사)에 의한 제거효과를 살펴보기 위하여 임핀저 온도를 100°C, 반응로의 온도를 600°C로 고정하였으며, 반응로 후단의 냉각온도는 0°C, 10°C, 20°C, 30°C로 변화시켰다. Fig. 4에 측정결과를 나타내었으며, 비교를 위해 HMDS

를 주입하지 않고 반응로 온도를 실온으로 유지하였을 때의 입경분포 결과도 함께 나타내었다.

냉각기의 온도를 30°C에서 0°C로 변화시킬수록 기하평균입경이 260.46 nm에서 273.23 nm로 다소 증가하는 것으로 나타났으며, 총입자개수농도는  $6.34 \times 10^6$  #/cm<sup>3</sup>에서  $5.44 \times 10^6$  #/cm<sup>3</sup>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. 또한, 온도경사에 의한 영향은 미미하더라도 액상흡착체를 가열하여 주입하는 것이 입자를 성장시켜 조대화하는데 보다 효과적일 것으로 판단된다.

### 3.4. HMDS 흡착제 주입과 체류시간에 따른 응축성 물질의 거동특성

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))을 조절하여 체류시간을 변화시켰다. 그 측정결과를 Fig. 5에 나타내었으며, 비교를 위해 반응로로부터 0.38 m 지점(0.35 s)의 경우에는 HMDS를 주입하지 않고 측정된 입경분포 결과도 함께 나타내었다.

반응로로부터 0.38 m 지점에서 측정된 입경분포 결과로부터 HMDS 주입에 의해 액적의 기하평균입경이 103.47 nm에서 159.67 nm로 약 54.31% 정도 증가하였고, 총입자개수농도는  $3.09 \times 10^6$  #/cm<sup>3</sup>에서  $3.07 \times 10^6$  #/cm<sup>3</sup>로 약 1.02% 정도 감소하는 것으로 나타났다. 응축성 물질이 휘발되어진 후 최종 입경분포는 HMDS 주입에 의해 하류부로 갈수록(체류시간이 증가할수록) 액적의 기하평균입경이 103.47 nm

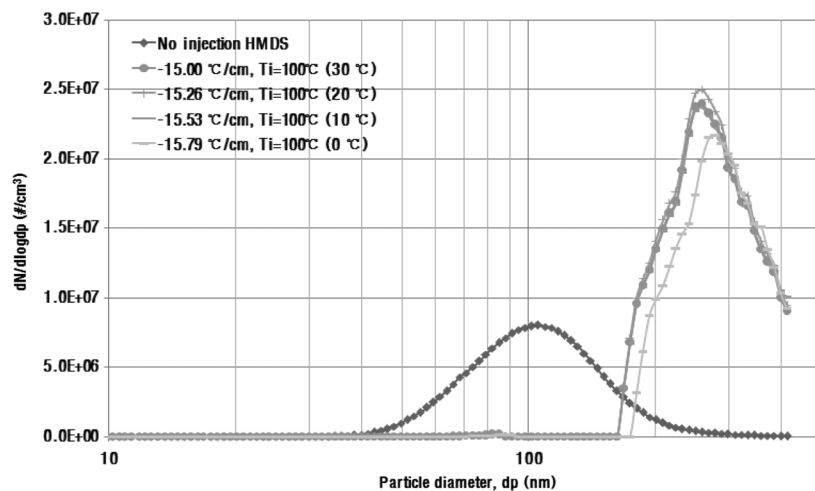


Fig. 4. Effect of temperature gradient on particle size distribution of condensing species by HMDS injection (Residence time : 0.35 s, Tf = 600 °C, Tc = 0~30 °C, Ti = 100 °C).

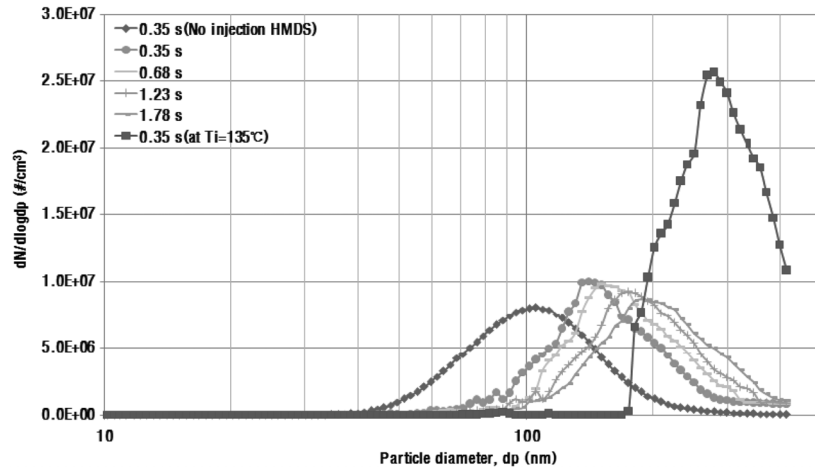


Fig. 5. Effect of residence time on particle size distribution of condensing species by HMDS injection (Residence time : 0.35~1.78 s, Tf = 600 °C, Tc = No control, Ti = room temperature, 135 °C).

에서 196.74 nm로 약 90.14% 정도 증가하고 있음을 알 수 있다. 또한 총입자개수농도는  $3.09 \times 10^6$  #/cm<sup>3</sup>에서  $2.92 \times 10^6$  #/cm<sup>3</sup>로 HMDS를 주입하는 정도에 상응하는 개수농도가 감소하였으나, 체류시간이 증가할수록 약 9% 정도 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 HMDS의 주입에 따라 체류시간이 증가할수록 액적의 기하평균입경은 증가하고, 총입자개수농도는 감소하는 것으로 나타나 입자의 성장 메커니즘이 효과적으로 작용하고 있다는 것을 알 수 있었다. 3.2절에서 입편저의 가열온도가 실온인 경우보다 가열함에 따라 총입자개수농도가 증가하여 응축성 물질과의 성장 메커니즘의 반응량이 증가할 수 있으므로, 동일한 조건에서의 체류시간이라 하더라도 기하평균입경은 좀더 증가할 수 있을 것으로 판단된다.

본 연구에서의 체류시간이 약 1.78초(반응로 후단으로부터의 지점)로써 체류시간은 2초 이하일지라도 입자가 크게 성장할 수 있음을 알 수 있었다. 실온인 조건에서도 체류시간을 1.78초 이상으로 증가시켜 입경분포가 좀더 증가하는 것을 실험하고자 검토하였으나, 실험실 크기의 여건상 그 이상으로 실험하기에는 적절하지 못했다. 3.2절에서 언급한 바와 같이 동일한 체류시간 0.35초 및 주입조건 유량(N<sub>2</sub> 가스유량 50 mL/min)이라 하더라도 가열온도의 증가에 따라 주입되는 액체상흡착제의 증가로 인하여 응축성 물질과의 반응성이 증가하여 입경분포를 0.3 μm 이상으로 크게 성장시켜 제거 가능할 것으로 판단된다. 체류시간이 0.35초와 액체상흡착제의 가열온도 135 °C로 주입시 기하평균입경이 276.14 nm, 총입자개수농도  $6.55 \times 10^6$  #/cm<sup>3</sup>로써 동일한 체류시간 0.35초라 하더라도 액체상흡착제를 가열하여 주입하면, 집진장치 등을 활용하여 처리가능한 수준인 0.3 μm까지 입자크기를 성장시킬 가능성을 확인할 수 있었다. 향후에는 제한된 공간내에서도 체류시간을 증가시키기 위한 반응챔버를 추가로 고려하면, 좀더 체류시간을 증가시켜 액체상흡착제와 응축성 물질과의 반응성이 증가하여 입자를 성장시키는데 효과적일 것으로 판단된다. 또한, 액체

상흡착제의 끓는점 등의 특성을 고려하여 응축성 물질과의 반응성을 효율적으로 증가시키기 위해서는 실온인 상태에서 보다는 입편저내에서 휘발이 용이하도록 어느 정도 가열시켜 주입하면 입자를 성장시키는데 좀더 효율적일 것으로 판단된다. 따라서 실리카 전구물질인 HMDS를 주입하여 주입 유량, 가열온도, 체류시간 등을 적절히 조절하면 응축성 가스상 물질로부터 전환되는 입자크기를 보다 효과적으로 조절할 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 바이오매스 등을 포함하는 연소시설에서 발생가능한 응축성 물질을 효과적으로 제어하기 위해서는 고비표면적의 흡착제 선정, 물리화학적 특성(비중, 끓는점, 분자량, 가열온도 등), 체류시간 등의 조절로써 입자의 성장 및 조대화로 효과적으로 제거할 수 있을 것으로 판단된다. 즉, 입자의 핵생성, 응결, 응축 등의 성장 메커니즘(Fig. 6,<sup>13)</sup> Fig. 7,<sup>14)</sup> Fig. 8<sup>3)</sup>)을 활용하여 액체상 흡착제의 주입량을 증가시켜 응축성물질과의 반응을 증가시켜 집진설비에서 최소 집진효율을 가지는 입경범위(0.1~0.3 μm)의 입자들이 생성되지 않도록 성장시키면 보다 효과적으로 제어할 수 있는 방안이 될 것이라 판단된다.

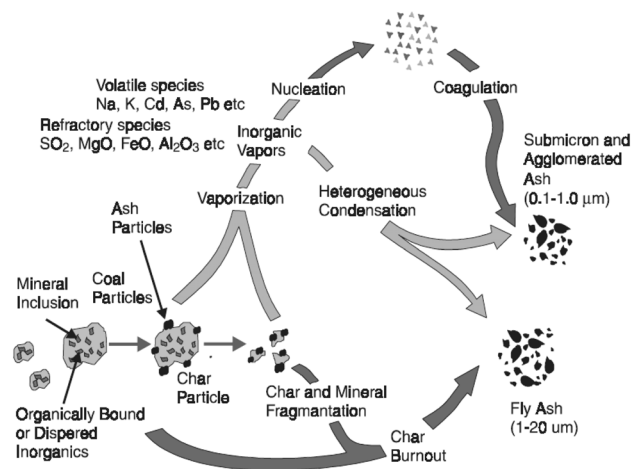


Fig. 6. Mechanisms of formation of ash particles.

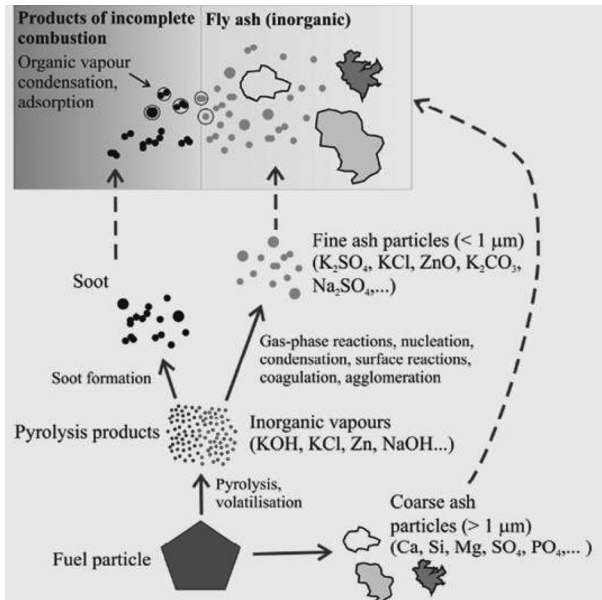


Fig. 7. Particle formation pathways from biomass wood combustion.

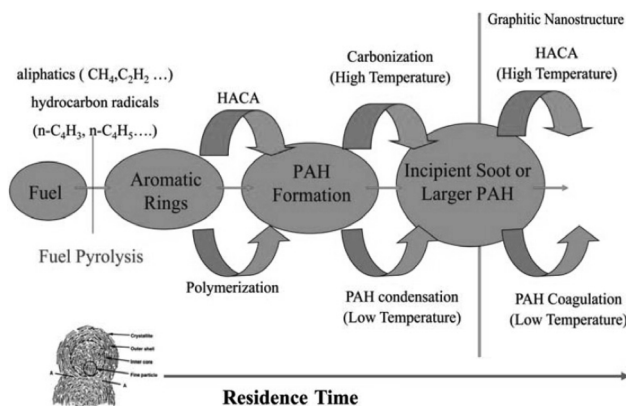


Fig. 8. Typical soot formation mechanism.

Fig. 7은 바이오매스의 연소과정에서 입자의 생성을 나타낸 것이며,<sup>14)</sup> Fig. 8은 전형적인 soot의 생성 메커니즘을 나타낸 것으로써<sup>3)</sup> 체류시간이 증가함에 따라 입자의 생성, 응결, 응축 등의 성장 메커니즘과 흡착(adsorption) 등에 따라 점차적으로 입자가 성장하는 것을 확인할 수 있다. 따라서 본 연구에서 얻어진 체류시간의 증가에 따라 입자를 성장시켜 제거할 수 있는 가능성을 재확인할 수 있었다고 판단된다.

### 3.5. HMDS 흡착제 주입조건에 따른 응축성 물질의 거동 특성 요약

다음 Table 3은 액체상흡착제 HMDS의 주입조건에 따른 응축성 물질(목초액)의 입경거동 특성결과를 요약하여 나타낸 것이다. 대체로 HMDS의 가열온도 증가와 체류시간의 증가에 따라 기하평균입경은 증가하는 것으로 나타났으며, 온도경사에 대한 영향은 미미한 것으로 나타났다. 따라서 액체상흡착제의 주입량을 증가시켜 응축성 물질과의 반

Table 3. Result summary for particle size distribution of condensing species by injection conditions of HMDS

Sec-tion	PL*	Tf (°C)	Tc (°C)	Injec-tion	HMDS Ti (°C)	MFC (mL/min)	Resi-dence time (s)	GMD** (nm)	TNC*** (#/cm <sup>3</sup> )							
3.1	X	600	Rt****	O	Rt	50	0.35	121,15	3.18 × 10 <sup>5</sup>							
					50			122,90	5.97 × 10 <sup>5</sup>							
					60			141,78	3.64 × 10 <sup>6</sup>							
					65			146,12	3.80 × 10 <sup>6</sup>							
					80			148,62	4.07 × 10 <sup>6</sup>							
					100			151,42	4.32 × 10 <sup>6</sup>							
					125			153,24	4.67 × 10 <sup>6</sup>							
					135			178,30	4.24 × 10 <sup>6</sup>							
					Rt			118,40	3.99 × 10 <sup>6</sup>							
					50			120,70	4.67 × 10 <sup>6</sup>							
3.2	O	600	Rt	O	65	50	0.35	146,57	4.36 × 10 <sup>6</sup>							
					80			169,23	5.00 × 10 <sup>6</sup>							
					100			236,79	7.11 × 10 <sup>6</sup>							
					125			263,45	6.81 × 10 <sup>6</sup>							
					135			275,43	6.91 × 10 <sup>6</sup>							
					Rt			276,14	6.55 × 10 <sup>6</sup>							
					X			Rt	103,47	3.09 × 10 <sup>6</sup>						
					Rt			103,47	3.09 × 10 <sup>6</sup>							
					30			260,46	6.34 × 10 <sup>6</sup>							
					100			266,57	6.30 × 10 <sup>6</sup>							
3.3	O	600	20	O	100	50	0.35	264,51	6.61 × 10 <sup>6</sup>							
					10			266,57	6.30 × 10 <sup>6</sup>							
					0			273,23	5.44 × 10 <sup>6</sup>							
					X			Rt	103,47	3.09 × 10 <sup>6</sup>						
					135			0.35	276,14	6.55 × 10 <sup>6</sup>						
					159,67			3.07 × 10 <sup>6</sup>								
					3.4			O	600	Rt	O	Rt	50	0.68	164,67	3.11 × 10 <sup>6</sup>
														1.23	176,53	2.96 × 10 <sup>6</sup>
														1.78	196,74	2.92 × 10 <sup>6</sup>

\*PL : Pyrolygneous Liquid

\*\*GMD : Geometric Mean Diameter

\*\*\*TNC : Total Number Concentration

\*\*\*\*Rt : Room Temperature (18~20°C)

응축을 증가시키기 위해서는 가열하여 주입하거나 흡착제 주입유량을 증가시키면 효과적인 것으로 판단된다. 또한 흡착제 주입후 응축성 물질과의 반응시간을 증가시키기 위해 반응챔버 등을 고려하면, 체류시간의 증가로 인해 입경 크기 조절을 보다 효과적으로 제어할 수 있을 것으로 판단된다.

## 4. 결론

바이오매스의 탄화공정 시 발생하는 목초액을 응축성 가스물질의 전구물질로 이용하여 액체상 흡착제 HMDS의 주입조건에 따른 응축성 가스상 오염물질의 제거특성을 입경

분포 변화로부터 살펴보았다. 본 연구를 통하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1) 바이오매스의 탄화과정에서 발생하는 응축성 가스상 물질의 전구물질로 선정된 목초액은 실리카 전구물질의 물리/화학적 특성의 조건에 따라 입경분포가 달라질 수 있어 응축성 가스상 물질이 입자로 생성 및 성장하는데 비교적 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

2) 실리카 전구물질인 HMDS의 주입으로 인해 가스상으로 전환된 응축성 물질이 실리카 입자에 흡착되어 응축성 물질의 입자화 메카니즘이 제어가능함을 입경분포 결과로부터 알 수 있었다. 특히, 흡착제의 주입량 및 체류시간 등이 큰 영향인자이며, 이를 적절하게 조절하기 위해서는 가열온도도 비교적 큰 영향인자임을 알 수 있었다.

3) 실리카 전구물질을 주입시 끓는점, 밀도(비중), 분자량 등의 물리화학적 특성을 고려하면, 발생하는 응축성 물질을 효과적으로 입자화시켜 제어가능할 수 있을 것으로 판단된다.

## Acknowledgement

본 연구는 환경부의 차세대에코이노베이션기술개발사업의 “응축성 가스상 물질의 입자화 제거기술 개발(2012000-110003)”에 의해 수행되었으며, 경제적인 지원에 감사드립니다.

KSEE

## References

1. Shim, S.-H., Jeong, S.-H., Min, H.-K. and Lee, S.-S., “Characteristics of Acidic Gas Emissions from Combustion with Preblending of Coal and Sludge,” *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **36**(2), 103~108(2014).
2. Kim, Y.-G., Bong, C.-K., Song, S.-Y. and Lee, M.-H., “Behaviour of condensing gaseous species under various operating conditions in a combustion facility,” *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **29**(5), 634~641(2013).
3. Saixiyaletu, J., Kim, Y., Shim, S.-G., Jin, H. C. and Kim, J. S., “Physico-Chemical Characterization of Black Carbon Emitted from Coal-fired Power Plant, Charcoal Kiln and Diesel Vehicle,” *J. Korean Soc. Atmos. Environ.* (in Korean with English abstract), **29**(2), 152~162(2013).
4. Jeon, J.-K., “The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: An overview,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Kosen expert review(2006).
5. Subbarao, K. K. S., Rindt, C. C. M. and Steenhoven, A. A. V., “Effect of condensing species on particulate fouling,” *Proceedings of International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning*, pp. 201~209(2011).
6. Vander Wal, R. L. and Tomasek, A. J., “Soot nanostructure: dependence upon synthesis conditions, *Combust.*,” *Flame*, **136**, 129~140(2004).
7. Kim, J.-Y., “Research Trends for the health effects of nanoparticles in living conditions,” *Konetic report*(2014).
8. Park, H.-Y., Kim, Y.-J., Yu, G.-S., Kim, C.-K. and Kim, D.-H., “Characteristics of Carbonaceous Particles Derived from Coal-fired Power Plant and Their Reduction,” *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **28**(10), 1065~1073(2006).
9. Lee, B.-H., Kim, J.-H., Kim, K. B., Kim, S.-M and Jeon, C.-H., “Investigation of Tar/soot Yield of Bituminous and Low Rank Coal Blends,” *J. Energy Eng.*, **23**(2), 42~48(2014).
10. Mastral, A. M., Callén, M. S., Murillo, R., García T. and Lopez, I. M., “Polyaromatic Hydrocarbons in Flue Gases from Waste Tire Combustion,” *Polycyclic Aromatic Compounds*, **22**(3-4), 561~570(2002).
11. Lee, M.-H. and Park, B. H., “Effect of temperature gradient and residence time on droplet formation of gaseous Di-Octyl Phthalate,” *Particle and Aerosol Res.* (in Korean with English abstract), **6**(1), 1~7(2010).
12. Lee, M.-H., K. Cho, Shah, A. P., and Biswas, P., “Nanostructured Sorbents for Capture of Cadmium Species in Combustion Environments,” *Environ. Sci. Technol.*, **39**(21), 8481~8489(2005).
13. Johansson, L. S., “Characterisation of particle emissions from small-scale biomass combustion,” *Chalmers University of Technology*, pp. 2~4(2002).
14. Obaidullah, M., Bram, S., Verma V. K. and De Ruyck, J., “A Review on Particle Emissions from Small Scale Biomass Combustion,” *Int. J. Renewable Energy*, **2**(1), 147~159(2012).