

SOx노점의 전기적 측정

Electrical Measurement of SOx Dew Point

전 영 남,* 용 기 중,** 채 재 우***

Y. N. Chun, K. J. Yong, J. O. Chae

Key words : SOx dew point(황산증기 노점), Electric measurement(전기적 측정), Cooling rate(냉각율), Low-temperature corrosion(저온부식)

Abstract

When combustion gas is cooled down below the dew point of sulfuric acid vapor in the heat recovery systems, condensation occurs. Since the condensed sulfuric acid solution causes low-temperature corrosion in materials, it is important to measure the SOx dew point by electric measurement.

In this study, two kinds of probes having electric gaps of 1mm or 2mm were used, and experiments were carried out by the parameters of sulfuric acid vapor and water vapor concentration. The changes of electric current caused by sulfuric acid condensed on the surface of probe according to the cooling rate and the probe head surface temperature were studied.

The optimum cooling rate was decreased with the increasing of water vapor concentration regardless of sulfuric acid concentration.

The sensitivity of electric current is improved for the narrower gap(1mm) of ring electrodes, but it rarely affects the SOx dew point measuring of different probes according to the change of cooling rate.

기 호 설 명

$C_{H_2SO_4}$: 황산증기의 농도(1/1)

C_{H_2O} : 수증기의 농도(1/1)

I : 전류(μA)

Mg : 실리카겔의 질량증가량(g)

Ms : 응축된 황산의 질량(g)

N_1, N_2 : 제 1,2종류수로 희석시킨 액의 표준황산농도(Normal concentration)

a : N_1/N_2

N_c : 응축액의 표준농도(Normal concentration)

P : 샘플가스의 압력(mmHg)

Pe,Ps,Pw : 배가스, 황산증기, 수증기의 압력(mmHg)

Vh : 액체상태로 존재하는 수분의 체적(ml)

t : 배가스의 온도($^{\circ}C$)

* 조선대학교 공과대학 환경공학과

** 교통안전진흥공단 자동차성능시험연구소

*** 인하대학교 공과대학 기계공학과

V_1, V_2	: 용촉액을 희석시키는 제 1,2 증류수의 양(ml)
V_c	: 용촉액의 체적(ml)
V_e, V_s, V_w	: 표준상태에서 배기가스, 황산증기, 수증기의 체적(1)
V_e'	: 가스메타에 의해 측정된 체적(1)
V_x	: 제1증류수로 희석시킨 액의 농도를 측정하기 위하여 취한 양(ml)
θ_{DP}	: SOx의 노점(°C)
$\Delta\theta$: 프로브표면온도와 Verhoff-Banchero 식에 의한 SOx노점온도사이의 온도차(°C)
ϵ	: 상대오차(%)

1. 서 론

기존 에너지원인 화석연료의 한계성과 1970년대 유류파동 이후 세계각국은 에너지 절약에 더욱 큰 관심을 두게 되었으며 최근에는 배출가스에 의한 환경오염문제에 관심이 집중됨에 따라 연소가스로부터 공해물질을 제거하기 위한 장치들의 개발에 많은 관심이 집중되고 있다. 화석연료중에 함유되어 있는 미량의 황성분은 연료의 연소로 일부가 황산증기가 되며, 이 황산증기의 노점(이하, SOx노점이라 칭함)을 측정함으로써 이로 인한 급격한 저온부식⁽¹⁾을 방지할 수 있는 폐열회수장치의 적절한 열설계가 가능해 진다.

SOx 노점의 측정은 Johnstone⁽²⁾이 최초로 연구한 이래 화학적인 방법⁽³⁾의 개발 또는 수증기 및 황산증기의 분압의 함수로 표시되는 실험식들^{(4), (5)}의 제안되었지만, 가스의 성분이 수시로 변하는 실제 연소가스의 경우 SOx 노점의 측정에는 많은 문제점을 가지고 있었다. 그래서 이미 선진 외국에서는 약 10년전 부터 연소가스의 성분이 변화 하여도 쉽게 SOx노점을 측정할 수 있는 전기적 측정법에 대한 연구⁽⁶⁾가 수행 되었다.

그러나 기존의 전기적 측정에 대한 연구는 용촉되는 황산액에 의한 전류변화와 프로브선단 표면온도와의 관계로 부터 연소가스의 SOx노점 측정에 관한 연구가 진행되어 왔지만, 프로브 선단 표면의 냉각을 변화에 따른 SOx노점의 전기적인 측정치의 변화에 대한 연구가 아직 수행되어 있지 못하다.

또한 이미 언급된 바와같이 Verhoff-Banchero 실험식⁽⁴⁾은 가스의 성분이 일정한 경우 SOx노점의 정확도가 입증되었으나 황산증기의 분압과 수증기의 분압의 함수로 결정되어 지므로 신속한 SOx노점의 측정이 곤란하다(2.2 실험방법참조).

따라서 본 연구에서는 Verhoff-Banchero 실험식에 의한 SOx노점을 전기적으로 신속하게 측정 하는데 있어서, 시료가스가 통과하는 관에 수직으로 프로브를 삽입시켰을 때 전극의 위치에는 관계 없이 동일한 양의 용촉황산액에 의하여 검출되는 전류가 동일하도록 환상전극의 프로브를 사용하였다. 그리하여 프로브선단 표면의 냉각율을 변화시켰을때 SOx노점의 전기적인 측정치의 변화로부터 실제 실험식⁽⁴⁾에 가장 가까운 SOx노점을 전기적인 측정치의 변화로부터 실제에 가장 가까운 SOx노점을 측정할 수 있는 프로브선단 표면의 최적 냉각율을 구하였다. 또한 환상전극 간격이 각기 다른 2종류의 프로브에 대해 황산증기의 농도와 수증기의 농도의 변화에 대해 실험을 수행하였다.

2. 실험

2.1 실험장치

본 연구에서 사용한 실험장치의 개략도는 Fig.1과 같다. 오리피스(2)는 KS A 0612규격에 의거하여 제작하였으며, 송풍기(1)에 의하여 오리피스를 통과하는 공기량은 마이크로 마노미터(3)을 사용하여 측정하였고, 온도조절기(4)로 조절되는 공기과열기(60cm×60cm×60cm, 10KW)(5)로 공기를 가열시켰다. 정량펌프(7)에 의해서 송출된 증류수와 황산액의 혼합액은 원통형의 히터와 석영유리관으로 된 증발기(6)을 통과하면서 완전히 증발되어, 이 황산증기 및 수증기와 과열된 공기가 혼합되어 시료가스가 된다. 이 시료가스를 용촉시키는 용촉기(1)은 상온의 냉각수에 의하여 냉각되며, 건조병(12)는 실리카겔로 채워져 있다.

본 연구에서는 시료가스가 프로브선단을 통과할 때 일정속도를 유지시켰으며 증류이다.

2.2 실험방법

2.2.1 Verhoff-Banchero 식에 의한 방법
시료가스의 일부는 진공펌프(13)에 의하여 상온

의 냉각수로 냉각되어 응축기(10)을 통과한 후 건조병(12)를 가스미터(14)를 통하여 배출되게 된다. 이 시료가스는 응축기에서 응축되며 그 응축액은 액상조(11)에 모으게 된다. 이 응축액은 양이 적기 때문에 농도측정에 좀더 정확성을 구하기 위하여 응축액을 증류수로 희석시킨 후에 pH 미터를 사용하여 다음과 같이 황산중기 농도와 수증기의 농도를 구하였다.

$$V_c = V_s + \frac{V_1 + V_2}{a-1} - \frac{V_1 \cdot x_a}{a-1} \quad (1)$$

또한 응축액의 황산농도 N_c 는 다음과 같이 계산된다.

$$M_c = \frac{N_1 + (N_c + V_1)}{V_c} \quad (2)$$

따라서 응축액중의 함유되어 있는 황산의 양 M_s 는

$$M_s = \frac{N_c + V_c \times 49.04}{1,000} \text{ (g)} \quad (3)$$

이 된다. 황산 1mode은 표준상태(273.15K, 760

mmHg)에서 22.4 l의 체적을 차지하므로, 황산 M_s 가 차지하는 체적 V_s 는

$$V_s = \frac{22.4 \times M_s}{98.08} \quad (4)$$

이 된다. 따라서, 액체상태로 존재하는 수분의 체적 V_h 는

$$V_h = V_c - \frac{M_s}{1.84} \text{ (ml)} \quad (5)$$

이 되므로, 실리카 겔에서의 수분 흡수량이 M_g (g)일 경우 수분이 기체상태로 차지하는 체적 V_w 는 표준상태에서

$$V_w = \frac{22.4 \times (V_h + M_g)}{18} \quad (6)$$

가 된다. 가스미터에 의해서 측정된 배출가스를 표준상태로 환산한 체적 V_e 는

$$V_e = \frac{P_e \times 273.15 \times V_e'}{760 \times (273.15 + t)} \quad (7)$$

가 되며, 채취가스의 체적은 가스미터에 의해서 측정된 배출가스를 표준상태로 환산한 체적에 수증기와 황산중기의 체적을 합한 것이 된다. 따라서, 황산중기농도 $C_{H_2SO_4}$ 와 수증기 농도 C_{H_2O} 는 각각

$$C_{H_2SO_4} = \frac{V_s}{V_e + V_w + V_s} \quad (8)$$

$$C_{H_2O} = \frac{V_w}{V_e + V_w + V_s} \quad (9)$$

이며, 이들 농도로부터 황산중기 분압(P_s)과 수증기의 분압(P_w)은

$$P_s = P \times C_{H_2SO_4} \text{ (mmHg)} \quad (10)$$

$$P_w = P \times C_{H_2O} \text{ (mmHg)} \quad (11)$$

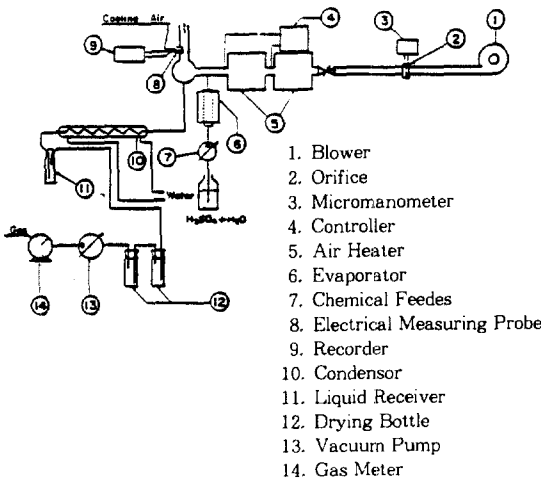


Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

이 된다.

Verhoff와 Banchero⁽³⁾는 SOx 노점을 다음과 같은 실험식으로 표시하고 있다.

$$1/\theta_{DP} = 0.002276 - 0.00002943 \ln P_w - 0.0000858 \ln P_s + 0.00000620 (\ln p_s) (\ln P_w) \quad (12)$$

분압 식(10), (11)을 식(12)에 대입하여 SOx를 구한다.

2.2.2 전기적인 SOx노점 측정방법

Fig.2는 전기적인 방법으로 SOx노점을 측정하기 위하여 제작한 프로브의 상세도이다. 본 연구에서는 전극의 모양이 환상인 것을 사용하였는데, 그 이유는 시료가스가 통과하는 관에 수직이므로 프로브를 삽입시켰을 때 전극의 위치에 관계없이 동일한 양의 응축황산액에 의하여 검출되는 전류가 동일하도록 하기 위함이다. Fig.2에서 알 수 있는 바와 같이 두께 1mm, 폭 1mm인 2개의 백금환상 전극과 열전대(R Type)를 파이렉스로 된 프로브의 선단표면과 평면을 이루도록 브로브속에 넣었으며, 프로브1은 2개의 환상전극 사이의 간격이 1mm이고, 프로브 2는 그 간격이 2mm이다.

Fig.3은 프로브에 의한 SOx노점의 측정원리를

나타낸 것이다. 시료가스가 통과하는 관내에 수직으로 삽입된 프로브의 선단표면이 냉공기에 의하여 SOx노점 이하로 냉각되면 황산증기가 응축되면서 전류가 검출되기 시작한다. 이 전류와 프로브와 선단표면 온도는 Fig.1의 기록계(Watanabe Multi-corder 6602, Japan)⁽⁹⁾에서 동시에 기록된다. 프로브가 설치되어 있는 관내를 통과하는 시료가스는 190°C~191°C가 유지되도록 한 다음 프로브의 선단표면을 공기로 170초 동안 냉각 시킨 후 냉각용 공기를 차단한다.

본 연구에서는 냉각초기 30초간 프로브선단 표면의 하강온도를 냉각율로 정의하고, 이 냉각율을 1.27°C/sec, 1.50°C/sec, 1.77°C/sec, 2.10°C/sec 및 2.40°C/sec로 변화시키면서 냉각 시작부터 시간경과에 따라 전류의 변화를 검토하여 SOx의 노점을 구하였다. 그리고, Verhoff-Banchero 식에 의하여 구한 SOx노점과 프로브선단표면 온도와의 차이인 Δθ가 5°C, 18°C, 30°C 및 41°C일 때의 냉각에 의한 최대전류를 구하였다. 이러한 방법으로 두 종류의 프로브를 사용하여 황산증기 농도가 20ppm에서 부터 10ppm씩 증가하여 90ppm까지, 수증기의 농도가 10%, 15%의 시료가스에 대하여 실험을 수행하였다.

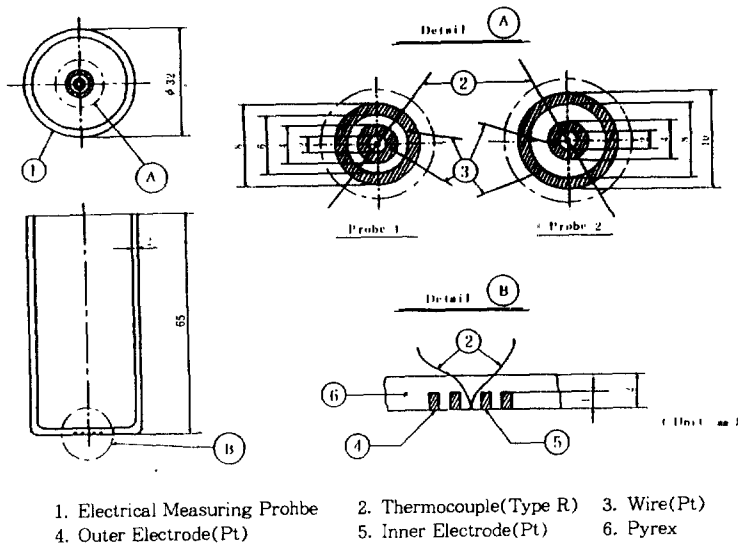


Fig.2 Schematic of electrical measuring probe

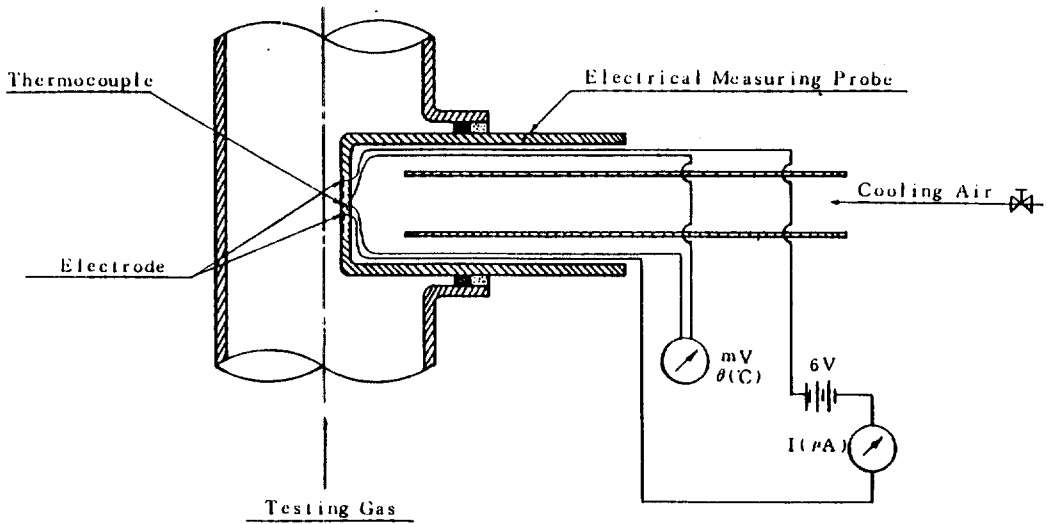


Fig.3 Measuring principle of SOx dew point by electric measuring probe

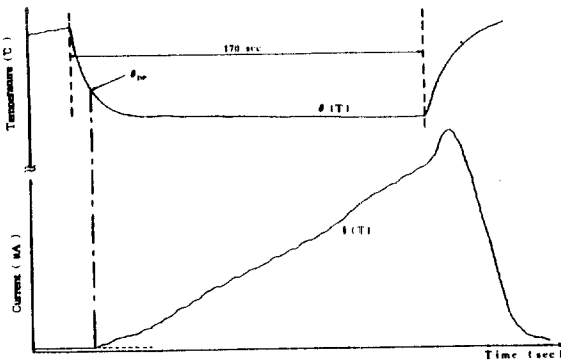


Fig.4 Analytical method for SOx dew point

3. 실험결과 및 고찰

Fig.4는 기록계에 기록된 프로브의 선단 표면 온도 곡선 $\theta(T)$ 와 전류곡선 $I(T)$ 로부터 SOx노점을 구하는 해석적 방법을 나타낸 것이다.

프로브의 선단이 냉각되면 황산증기가 응축되면서 전류가 검출되기 시작하여 시간에 대한 전류의 변화율(dI/dT)이 정(+)인 값을 갖게 되는데 이때의 온도가 SOx노점(θ_{DP})이다.

시간을 나타내는 횡축에서 수직점선으로 표시되어 있는 점까지가 냉각기간이므로, 본 연구의 경우

170초이다.

3.1 냉각율 변화

Fig.5는 프로브 1의 경우 수증기의 농도가 10%, 황산증기 농도가 20ppm일 때, 냉각율을 변화시켰을 경우 시간경과에 따른 전류변화를 나타낸 것이다.

냉각율이 $1.27^\circ\text{C}/\text{sec}$ 일 때 전류는 약 127초까지 미소하게 증가하다가 그 이후에는 거의 일정하고, 냉각율이 $1.50^\circ\text{C}/\text{sec}$ 일 때는 전류가 완만하게 증가하다가 약 150초부터 급격히 증가하며, 냉각율이 $1.77^\circ\text{C}/\text{sec}$ 이상에서는 전류검출 초기부터 전류가 급격히 증가한다. 따라서 냉각에 의한 최대 전류는 냉각율이 $1.50^\circ\text{C}/\text{sec}$, $1.77^\circ\text{C}/\text{sec}$, $2.10^\circ\text{C}/\text{sec}$ 및 $2.40^\circ\text{C}/\text{sec}$ 일 때가 냉각율이 $1.27^\circ\text{C}/\text{sec}$ 일 때에 비해서 각각 약 7.5배, 17배, 26배 및 31배가 된다. 또한, 냉각율이 커질수록 전류의 변동(fluctuation)이 약간씩 심해지는 것을 알 수 있다. 이와같이 냉각율이 커질수록 전류가 증가하는 이유는 냉각율이 커지면 프로브의 선단 표면온도가 그만큼 낮아져서 응축되는 황산액이 많아지기 때문이며, 냉각율이 커질수록 전류의 변동이 심해지는 이유는 냉각율이 커지면 프로브의 선단표면에 응축되는 황산액이 많아지면서 시료가스의 온도에 의한

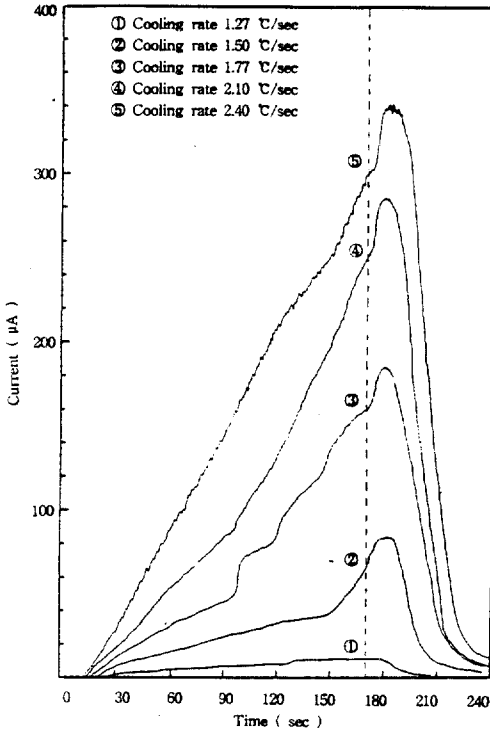


Fig.5 Current vs. time with various cooling rate at H₂O 10 Vol.% and H₂SO₄ 20ppm (probel)

여 응축된 황산액의 일부가 증발하고, 냉각공기에 의하여 황산증기가 응축되는 현상이 반복되기 때문이다.

170초에서 냉각공기를 차단하여 프로브의 선단 표면 온도가 증가하여도 전류가 즉시 감소하지 않고 더욱 급격히 증가한 후 어느 일정한 시간이 경과할 때 까지는 급격히 감소하다가 완만하게 감소한다. 그 이유는 프로브의 선단표면 온도가 SO_x노점으로 상승될때 까지는 계속 황산증기가 응축되며 시료가스의 온도에 의한 응축 황산액의 증발속도가 프로브의 선단표면 온도의 상승속도 보다 늦기 때문이다. 그리고 냉각율이 커질수록 냉각공기를 차단하였을때 프로브의 선단표면에 응축되었던 황산액의 증발에 의하여 전류가 검출되기 전의 전류세기로 되는 시간이 길어진다.

Fig.6은 프로브 2의 수증기 농도가 10%, 황산 증기의 농도가 20ppm일때의 경우이다.

냉각율이 커짐에 따른 전류의 증가는 프로브 1에 비해서 매우작다. 특히 냉각율이 1.27°C/sec일 때 전류는 거의 증가하지 않고, 시간 경과에 따라 전류도 일정하게 유지된다. 냉각율이 1.50°C/sec 일때는 전류가 시간경과에 따라 미소하게 증가하며, 냉각율이 1.77°C/sec 및 2.10°C/sec일때는 전류가 완만하게 증가하지만, 냉각율이 2.40°C/sec에서는 전류가 다른 냉각율에 비해서 급격히 증가한다. 따라서 냉각에 의한 최대전류는 냉각율이 1.50°C/sec, 1.77°C/sec, 2.10°C/sec 및 2.40°C/sec 일때가 냉각율이 1.27°C/sec 일때에 비하여 각각 약 2배, 6.7배, 15배 및 47배가 된다. 그리고 냉각율이 클수록 전류의 변화가 약간씩 심해지며, 전류의 검출시기는 조금씩 빨라지고 최대전류의 검출시기가 조금씩 늦어진다.

3.2 수증기 농도 변화

Fig.7은 프로브 1의 수증기 농도가 15%, 황산 증기 농도가 20ppm일때 냉각율을 변화시켰을 경우 시간 경과에 따른 전류변화를 나타낸 것이다.

수증기의 농도가 10%인 Fig.5의 경우와 비교할 때 전류증가율이 작은 것을 알 수 있다. 이는 수증기의 농도가 클수록 열용량 증가로 냉각 공기로 인한 프로브선단의 온도가 상대적으로 높아 황산의 응축율이 감소하기 때문이다.

냉각율이 1.27°C/sec, 1.50°C/sec 및 1.77°C일 때 크기에는 차이가 있지만 전류가 거의 일정하게 유지되거나 또는 매우 완만하게 증가하지만 냉각율이 2.10°C/sec 및 2.40°C/sec에서는 전류가 시간 경과에 따라 다른 냉각율에 비하여 급격히 증가하고 있다. 따라서 냉각율이 1.27°C/sec일때에 비하여 냉각율이 1.50°C/sec일때가 냉각에 의한 최대전류는 약 3.5배가 되지만, 냉각율이 1.27°C/sec 일때에 비해서 냉각율이 1.77°C/sec, 2.10°C/sec 및 2.40°C/sec일때가 냉각에 의한 최대전류는 각각 약 10배, 33배 및 60배로 냉각율이 커짐에 따라 전류는 급격히 증가함을 알 수 있다. 또 냉각율이 커질수록 전류의 변화가 심해진다.

Fig.8은 프로브 2의 수증기 농도가 15%, 황산 증기의 농도가 20ppm일때 이다.

수증기의 농도가 10%인 Fig.6의 경우와 비교할 때 전류증가율이 Fig.7에서 이미 설명된 바와 같이

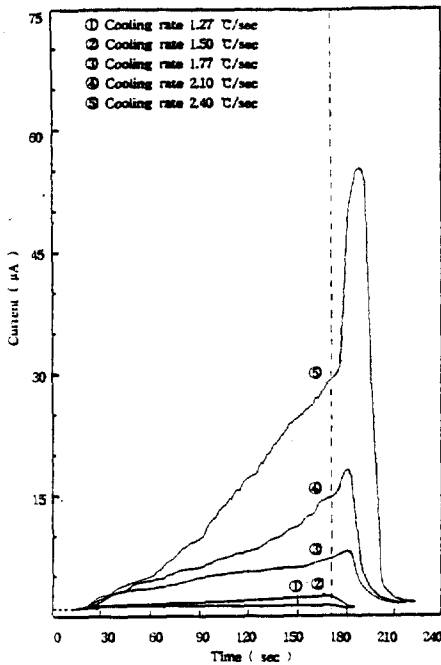


Fig.6 Current vs. time with various cooling rate at H_2O 10 Vol.% and H_2SO_4 20ppm (probe2)

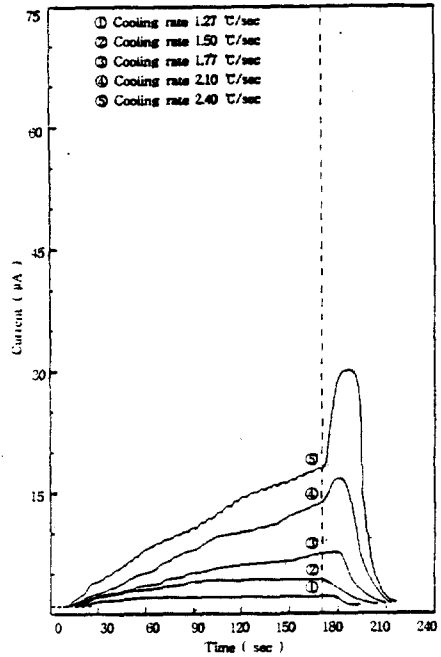


Fig.8 Current vs. time with various cooling rate at H_2O 15 Vol.% and H_2SO_4 20ppm (probe 2)

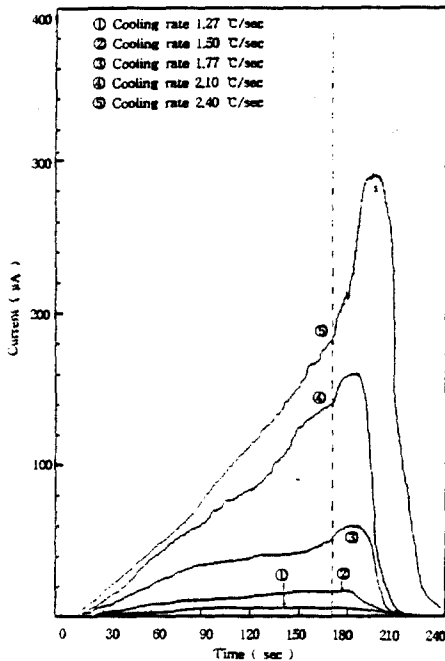


Fig.7 Current vs. time with various cooling rate at H_2O 15 Vol.% and H_2SO_4 20ppm (probe)

작은 것을 알 수 있다.

모든 냉각율에서 시간경과에 따라 전류는 미소하게 증가한 후 거의 일정하게 유지 되거나 또는 완만하게 증가한다. 그리고 냉각율이 커질수록 냉각에 의한 최대 전류는 커지며 전류의 변화가 심해진다.

3.3 황산증기 농도 변화

Fig.9는 프로브 1의 수증기 농도가 15%, 황산증기 농도가 90ppm일때 냉각율을 변화시켰을 경우 시간 경과에 따른 전류변화를 나타낸 것으로, 냉각율이 1.27 $^\circ\text{C}/\text{sec}$ 일때 시간경과에 따라 전류가 매우 완만하게 증가하지만 냉각율이 1.50 $^\circ\text{C}/\text{sec}$ 이상에서는 시간경과에 따라 전류가 매우 급격히 증가하여, 냉각에 의한 최대전류는 냉각율이 1.50 $^\circ\text{C}/\text{sec}$, 1.77 $^\circ\text{C}/\text{sec}$, 2.10 $^\circ\text{C}/\text{sec}$ 및 2.40 $^\circ\text{C}/\text{sec}$ 일때가 냉각율이 1.27 $^\circ\text{C}/\text{sec}$ 일때에 비하여 각각 약 12배, 15배, 19배 및 25배가 된다. 또한 동일한 수증기 농도에서 황산증기 농도가 20ppm일때에 비하여 전류의 변화가 심해지며, 동일한 냉각율 및

수증기 농도에서 냉각에 의한 최대전류는 황산증기 농도가 20ppm일때에 비하여 약 6~53배가 된다. 그리고 동일한 수증기 농도에서 황산증기 농도가 20ppm일때의 경우와는 달리 냉각율이 커져도 전류검출 시기는 거의 비슷하다.

Fig.10은 프로브 2의 수증기 농도가 15%, 황산 증기의 농도가 90ppm일때 냉각율을 변화시켰을 경우 시간경과에 따른 전류변화를 나타낸 것이다.

Fig.8의 황산증기의 농도가 20ppm일때 모든 냉각율에서 시간경과에 따라 전류는 미소하게 증가한 후 거의 일정하게 유지되거나 또는 완만하게 증가한다. 그러나 황산 증기의 농도가 90ppm에서는 냉각율이 1.27°C/sec alc 1.50/sec일때 시간경과에 따라 전류가 미소하게 증가한 후 거의 일정하게 유지되거나 또는 완만하게 증가하지만, 냉각율이 1.77°C/sec이상에서는 전류검출 초기에 전류가 급격히 증가하다가 약 60초이후 부터는 완만하게 증가한다. 그리고 냉각율과 황산증기 농도가 커질수록 냉각에 의한 최대전류는 커지며 전류의 변화가 심해진다. 또한 동일한 냉각율에서 냉각에 의한 최대

전류는 황산증기 농도가 20ppm일때에 비하여 약 4~13배가 되며, 황산증기의 농도가 50ppm일때에 비해서는 약 1.4~2.3배로 큰 차이가 없다.

3.4 SOx노점의 전기적인 측정치의 변화

Fig.11은 프로브 1에 대해서 Fig.12는 프로브 2에 대해서 수증기의 농도가 10%일 때 냉각율의 변화와 황산증기 농도의 변화에 따른 SOx노점의 전기적인 측정치를 나타낸 것이다.

한편, SOx노점의 전기적인 측정치와 Verhoff-Banchero식에 의하여 구한 SOx노점과의 차이를 상대오차(ε)로 표시하였고, 상대오차의 계산방법은 다음과 같다.

$$\epsilon = \frac{|(\text{Verhoff-Banchero식에 의한 SOx노점}) - (\text{SOx노점의 전기적인 측정치})|}{(\text{Verhoff-Banchero식에 의한 SOx노점})} \times 100(\%) \quad (18)$$

Fig.11은 프로브 1에 대해서 수증기 농도가 10%일 때 냉각율 변화에 따른 SOx노점의 전기적인

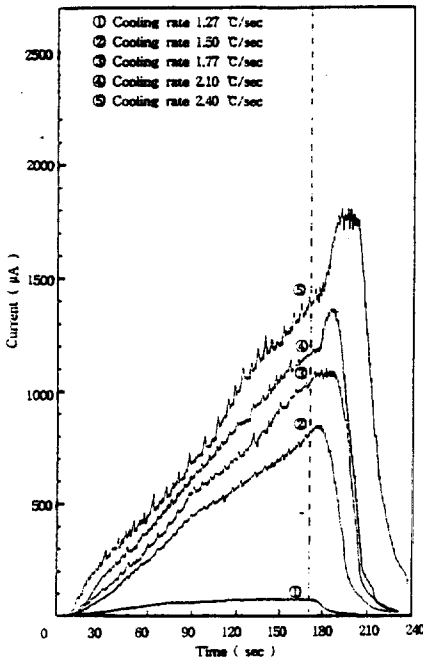


Fig.9 Current vs. time with various cooling rate at H₂O 15 Vol.% and H₂SO₄ 90ppm (probe 1)

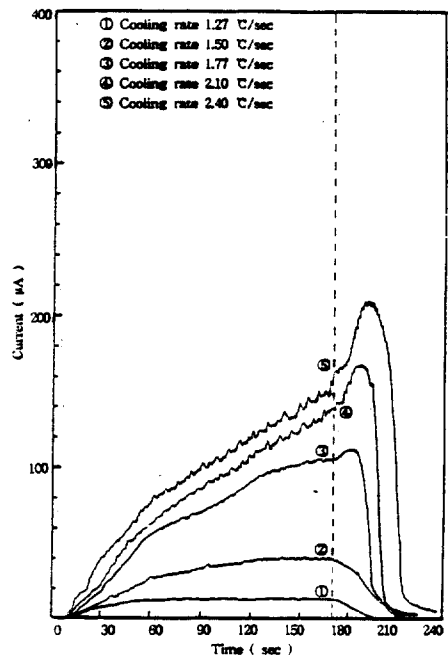


Fig.10 Current vs. time with various cooling rate at H₂O 15 Vol.% and H₂SO₄ 90ppm (probe 2)

측정치의 변화를 나타낸 것으로, 냉각율이 커질수록 SOx노점의 전기적인 측정치가 낮아진다. 냉각율이 1.27°C/sec일 때 SOx노점의 전기적인 측정치는 Verhoff-Banchero식에 의한 SOx노점 보다 항상 높으며 황산증기 농도가 커질수록 두 값의 차이는 작아지고 있다. 즉, 황산증기 농도가 20ppm 및 30ppm일 때의 ε은 각각 5.25% 및 3.7%로 두 값의 오차가 비교적 크지만, 황산증기의 농도가 40ppm이상에서는 ε이 2.31~0.13%의 범위로 두 값의 오차가 점차 작아진다. 또한, 냉각율이 1.50°C/sec일 때 SOx노점의 전기적인 측정치는 황산증기 농도가 30ppm 까지는 Verhoff-Banchero식에 의한 SOx노점 보다 높지만, 황산증기 농도가 40ppm일 때 부터는 오히려 낮아지며 ε은 0.13~2.43%의 범위내에 존재한다.

그리고, 냉각율이 1.77°C/sec, 2.10°C/sec 및 2.40°C/sec로 커짐에 따라 SOx노점의 전기적인 측정치는 더욱 낮아져서 ε의 범위는 각각 0.88~4.95%, 4.99~9.35% 및 8.25~1.34%로 매우 커지고 있다. 여기서, 냉각율이 클 때가 작을 때 보다 SOx노점의 전기적인 측정치가 낮게 나타나는 이유는 프로브의 선단표면이 냉각되면서 황산증기가 응축되어도 프로브의 선단표면 온도는 계속 빠른 속도로 하강하기 때문이며, 냉각율이 더 커짐에 따라 SOx노점의 전기적인 측정치는 더욱 낮아지게 되는 것이다.

그리고 모든 냉각율 범위에서 황산증기의 농도가

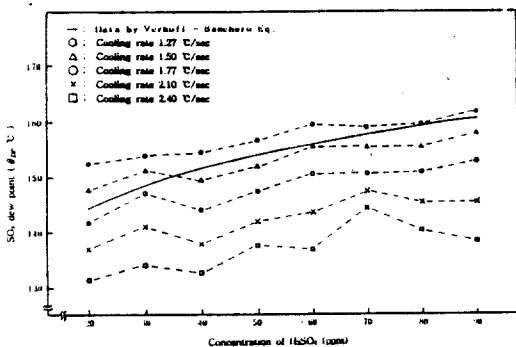


Fig.11 SOx dew point vs. H₂SO₄ concentration according to cooling rate at H₂O 10 Vol.%(probe 1)

커질수록 SOx노점의 전기적인 측정치가 높아지지만, 냉각율이 1.77°C/sec보다 클 때에는 황산증기 농도가 커짐에 따라 SOx노점의 전기적인 측정치가 높아졌다 낮아지는 변동이 생기는데 이는 측정 오차이다.

이상의 결과에서 보면 일정한 냉각율로 모든 황산증기 농도에 대해서 실제에 가장 가까운 SOx노점을 전기적으로 측정할 수 있는 최적냉각율은 ε의 범위가 가장 작을 때의 냉각율인 1.50°C/sec이다.

Fig.12는 프로브 2에 대해서 수증기 농도가 10%일때 냉각율 변화에 따른 SOx노점의 전기적인 측정치의 변화를 나타낸 것으로, 환상전극사이의 간격이 넓어져도 동일한 수증기 농도에서의 프로브 1과 비슷한 경향을 나타내고 있다. 냉각율이 1.27°C/sec, 1.50°C/sec, 1.77°C/sec, 2.10°C/sec 및 2.40°C/sec일때 ε의 범위는 각각 1.19~3.94%, 0.25~2.78%, 1.54~3.43%, 4.02~7.36% 및 5.01~11.25%로 모든 황산증기의 농도에서 일정한 냉각율로 실제에 가장 가까운 SOx노점을 전기적으로 측정할 수 있는 최적냉각율은 ε의 범위가 가장 작을 때의 냉각율인 1.50°C/sec이다.

이상 Fig.11, Fig.12의 프로브 1, 프로브2의 경우와 같이 황산증기 농도를 20ppm으로 부터 10ppm씩 증가시키며 90ppm까지 변화시켰을때, 냉각율 변화에 따른 SOx노점의 전기적인 측정치와 Verhoff-Banchero식에 의한 SOx 노점과의 차이를 상대오차 (ε)로 표시하여 수증기 농도변화에 대한 냉각율변화에 따라 정리한 것이 Table 1 이다. 이미 기술한 바와 같이 프로브의 종류에는 관계없이 수증기 농도가 10% 및 12.5%일때의 최적 냉각율은 ε의 범위가 가장 작을때의 냉각율인 1.50°C/sec이다. 그리고 상대오차 ε의 범위는 프로브1의 경우는 0.02~2.56%일때의 최적냉각율인 45°C/30sec에서, 프로브1의 경우 수증기의 농도가 12.5%일때 수증기의 농도가 10%일때에 비해서 ε의 범위가 감소하고(Table 1 참조), 수증기 농도가 15%일때의 최적냉각율은 1.27°C/sec이므로, 결국 수증기 농도가 커질수록 실제에 가까운 SOx노점을 전기적으로 측정할 수 있는 최적냉각율은 작아진다. 또 위에서 언급한 최적냉각율에서 SOx노점의 전기적인 측정치는 황산증기 농도와 수증기

의 농도가 커질수록 높아지나, ε의 범위가 큰 냉각율에서는 어떤 일정한 경향은 없다.

4. 검토 및 토의

프로브 1에 대해서 수증기의 농도가 10%, 15%와 황산증기의 농도가 20ppm, 90ppm일때 냉각률 변화와 시간경과에 따른 전류변화를 정리하면 다음과 같다.

일반적으로 전류는 냉각율과 황산증기 농도가 작을수록 수증기의 농도가 클수록 완만히 증가하거나 또는 미소하게 증가한 후 거의 일정하며, 냉각율과 황산증기 농도가 클수록 수증기 농도가 작을수록 전류는 급격히 증가한다. 즉 모든 수증기 농도와 황산증기 농도에서 냉각률이 커짐에 따라 전류는 급격히 증가하여 냉각에 의한 최대전류는 냉각율이 2.40°C/sec일때가 냉각율이 1.27°C/sec일때에 비하여 약 470배까지 증가한다. 또한 냉각율과 황산증기 농도가 클수록 수증기 농도가 작을수록 전류의 변화가 심해지며, 전류가 검출되기 전의 전류 세기로 되는 시간이 길어진다.

그리고, 모든 수증기 농도에서 황산증기 농도가 20ppm일때에는 냉각율이 커질수록 전류검출 시기는 빨라지거나, 황산증기 농도가 90ppm일때에는 거의 동일하다. 또 냉각에 의한 최대전류는 어떠한 경우라도 냉각공기를 차단한 후 약 10~30초 사이에 나타난다. 수증기 농도가 일정할때 동일한 냉각율에서 냉각에 의한 최대전류는 황산증기 농도가

작을수록 커져서 수증기 농도가 10%일때 수증기 농도가 15%일때에 비하여 1.13~2.3배가 되며, 황산증기 농도가 작을수록 수증기 농도가 작아짐에 따른 냉각에 의한 최대전류의 증가효과는 커진다.

프로브 2에 대해서 수증기의 농도가 10%, 15%와 황산증기의 농도가 20ppm, 90ppm일때 냉각율 변화와 시간경과에 따른 전류변화를 정리하면 다음과 같다.

모든 수증기 농도와 황산증기 농도에서 냉각율이 커질수록 전류는 급격히 증가하여 냉각에 의한 최대전류는 냉각율이 2.40°C/sec일때 냉각율이 1.27°C/sec일때에 비하여 약 290배까지 증가한다. 그리고 황산증기 농도가 일정할때 동일한 냉각율에서

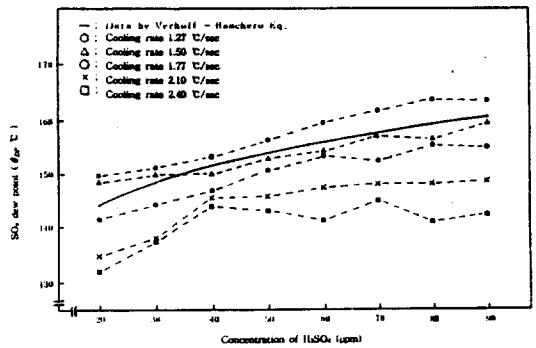


Fig.12 SOx dew point vs. H₂SO₄ concentration according to cooling rate at H₂O 10 Vol. % (probe 2)

Table 1 Range of relative error with various cooling rate

(Unit : %)

Concentration of H ₂ O (%)	10		12.5		15	
	Probe 1	Probe 2	Probe 1	Probe 2	Probe 1	Probe 2
38	0.13~ 5.25	1.19~ 3.94	0.18~ 6.21	0.69~ 4.78	0.31~ 2.56	0.13~ 1.64
45	0.13~ 2.43	0.25~ 2.78	0.02~ 1.71	0.26~ 3.00	0.87~ 2.69	1.18~ 3.17
53	0.88~ 4.95	1.54~ 3.43	2.76~10.23	2.08~ 4.76	3.08~ 6.74	4.16~ 9.33
63	4.99~ 9.35	4.02~ 7.36	6.60~18.61	4.10~ 7.30	7.07~11.53	8.56~13.48
72	8.25~13.40	5.01~11.25	7.77~19.35	5.70~12.04	9.38~14.34	10.50~17.21

냉각에 의한 최대 전류는 수증기 농도가 10%일때 수증기 농도가 15%일때에 비하여 1.5~2.3배가 된다. 또한 수증기의 농도가 일정할때 동일한 냉각율에서 냉각에 의한 최대전류는 황산증기 농도가 90ppm일때 황산증기의 농도가 20ppm일때에 비하여 약 4~35배로 황산증기의 농도가 커질수록 냉각에 의한 최대전류는 급격히 증가한다. 그리고 그 외의 경향은 프로브 1의 경우와 거의 같다.

따라서 냉각율을 변화시켰을 경우 시간경과에 따른 전류변화에 대한 결과이며 프로브 1의 경우와 프로브 2의 경우를 비교하면 냉각율, 수증기 농도 및 황산증기 농도가 동일할 때 냉각에 의한 최대전류는 프로브 1의 경우가 프로브 2의 경우에 비해서 최소 약 5배로부터 최대 약 96배까지 증가한다.

5. 결 론

본 연구에서는 프로브 선단표면의 냉각율이 SOx노점의 전기적인 측정치에 미치는 영향을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 환상전극 사이의 간격에 관계없이 전기적 측정의 최적냉각율은 수증기의 농도가 10%일때 1.50°C/sec이고 수증기의 농도가 15%에서는 1.27°C/sec로 수증기 농도가 클수록 최적냉각율이 작아진다.

2) 최적냉각율로 측정한 SOx노점과 Verhoff-Banchero식에 의한 SOx노점과의 상대오차는 환상전극 사이의 간격이 작을수록 작으나 큰차이는 없다.

3) 시간경과에 따라 냉각율과 황산증기 농도가 클수록, 수증기 농도가 작을수록 전류는 급격히 증가하며, 검출되는 전류의 변동이 심해지고, 냉각공

기를 차단한 후에 전류가 검출되기 전의 전류세기로 되는 시간이 길며, 최대전류가 검출되는 시기가 늦어진다.

4) Verhoff-Banchero식에 의한 SOx노점과 프로브선단표면 온도와의 차이, 수증기의 농도 및 황산증기의 농도가 동일할때, 최대전류는 환상전극 간격이 1mm일 경우가 2mm일 경우에 비하여 48배까지 증가하므로, 전류를 검출해 낼 수 있는 감도는 1mm인 프로브 1이 좋다.

참 고 문 헌

1. Pierce, R. R., 1977, "Estimating Acid Dew Points in Stack Gases", Chem. Eng., Vol.10, pp. 125~128.
2. Johnstone, H. F., 1929, "An Electrical Method for the Determination of the Dew Point of Flue Gases", Circular 20.
3. Corbett, P. F., 1951, "Determination of SO₂ and SO₃ in Flue Gases", J. Inst. Fuel, Vol. 24, p. 247.
4. Verhoff, F. H. and Banchero, J. T., 1974, "Predicting Dew Points of Flue Gases", Chem. Eng. Prog., Vol.70, No.8, pp. 71~72.
5. Hasse, R. and Borgmann, H. W., 1962, "Präzisionsmessungen zur Ermittlung von Säuretaupunkten", Mitt. VGB, Heft 76, pp. 16~19.
6. Hansen, W., 1969, "Massnahmen Gegen Niedertemperaturkorrosionen an ölgefeuerten Dampferzeugern", Mitt. VGB. Heft 6, pp. 440~448.