

전기집진기에서의 에어로졸 나노입자의 하전 및 집진 특성 연구

한방우* · 황순철** · 홍원석* · 정상현*** · 김용진***

Charging and Collection Characteristics of Aerosol Nanoparticles in an Electrostatic Precipitator

Bang-Woo Han* · Soon-Chul Hwang** · Won-Suk Hong* · Sang-Hyun Chung*** · Yong-Jin Kim***

ABSTRACT

In this study, we report an investigation for the charging and collection of aerosol nanoparticles in an electrostatic precipitator (ESP) according to particle charging and diffusion effects. The competition between charging probability and diffusion effect determines the collection efficiency of nanoparticles in the ESP. In conclusion, collection efficiency continuously decreased with the reduction in the particle size. This indicates that poor partial charging effect of nanoparticles is more dominant than their diffusion effect in the ESP for the nanoparticles in the particle size range of 4-20 nm. Theoretical calculations using a unipolar diffusion charging theory were in good agreement with the experimental data for the nanoparticles less than 20 nm in diameter.

Key Words : Nanoparticles (나노입자), Aerosol Particle (에어로졸 입자), Electrostatic Precipitator(전기집진기), Charging (하전), Collection (집진), Diffusion (확산)

* 환경기계기술연구부 선임연구원

** 환경기계기술연구부 위촉연구원

*** 환경기계기술연구부 책임연구원

기호 설명

- a : 입자 반경, m
 C_i : 이온의 속도, m/s
 D_i : 이온의 확산계수, m^2/s
 d_p : 입자 직경, nm
 E : 전기장 세기, V/m
 e : 기본하전, C
 I : 이온 전류, A
 k : 볼츠만상수, J/K
 m_i : 이온의 몰중량, kg/mol
 N_i : 이온의 개수, ions/ m^3
 n : 입자의 개수, particles/ m^3
 R_1 : 코로나선 반경, m
 R_2 : 전기집진기 내벽까지의 반경, m
 T : 절대온도, K
 V : 인가전압, V
 β : 이온과 입자의 결합확률, m^3/s
 ϵ_0 : 진공의 유전율, F/m
 ϵ_1 : 입자의 유전상수
 ϕ : 이온과 입자의 정전포텐셜, J
 λ_i : 이온의 평균자유거리, m
 ξ : 이온과 입자의 접촉확률
 σ : 한계구반경, m

하첨자

- p : 기본하전수 및 그 극성

상첨자

- s : 양극 또는 음극

1. 서 론

환경 오염물질 제거와 관련하여 미세 에어로졸 입자의 집진은 매우 중요하다. 특히, 대기 중 부유 시간이 길어 호흡기로의 유입이 쉬운 100 nm($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$)이하의 나노입자의 인체 유해성에 대한 관심이 새롭게 부각되고 있다.

또한, 입자상 오염물질은 최근의 규제가 PM10에서 PM2.5로 강화되고 있으며, 유럽 등의 선진국에서는 PM1에 대한 규제 추이로 전환되는 추세이다.

전기집진기는 산업현장에서 입자상 오염물질을 제거하는 장치로서 널리 사용되어왔고 많은 연구자들에 의해 마이크로급 및 서브마이크로급의 미세 입자의 집진특성 연구가 진행되어왔다.^(1,2) 100-1000 nm의 서브마이크로 입자 크기 범위에서는 크기에 따른 입자 하전 성향과 항력의 영향에 따라 전기집진기의 집진효율이 U 모양의 경향을 보이고 100 nm 이하에서는 입자 하전이 어려워 집진효율이 크기가 작아질수록 다시 감소하는 경향을 보인다고 알려져 있다. 하지만 50 nm 이하의(특히, 10 nm 이하의) 초미세 나노입자의 전기집진 하전특성에 대한 연구는 아직 미비한 상태이다.⁽³⁾ 입자 크기가 작아질수록 이온과의 충돌 확률이 적어지므로 하전될 가능성이 적어져 전기집진기에서의 집진효율은 감소할 것으로 예상할 수 있다. 한편, 입자 크기가 작아지면 입자에 작용하는 확산력이 매우 크기 때문에 전기집진기 내부에서 확산에 의한 입자 침착이 증가할 것이다. 따라서, 이 두 가지 반대되는 영향력 사이의 경쟁에 의해 전기집진기에서의 나노입자의 하전 및 집진 특성이 결정될 수 있다. 본 연구에서는 전기집진기에서의 나노입자의 하전과 확산에 따른 집진특성을 파악하였다. 또한 실험적으로 나타난 나노입자의 집진특성과 관련하여 단극 이온의 확산 하전에 기초를 둔 입자 하전의 이론적 고찰을 수행하였다.

2. 실험 장치 및 방법

그림 1은 나노입자의 전기집진시험 장치도를 보여주고 있다. 장치는 크게 에어로졸 나노입자 발생 반응로, 전기집진기 그리고 나노입자 측정 시스템으로 구성되어 있다. TiO_2 나노입자는

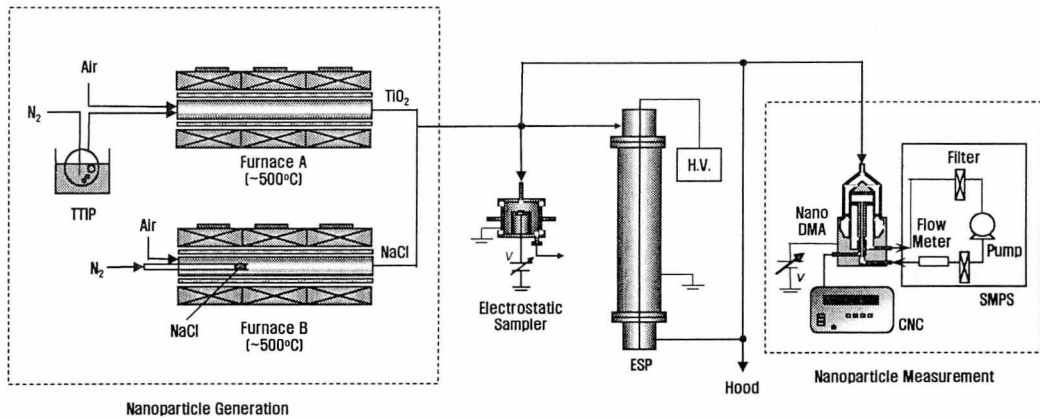
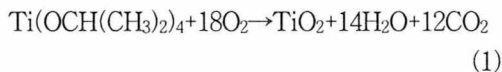


Fig. 1 Experimental apparatus for the collection of nanoparticle in an electrostatic precipitator

500 °C 정도의 반응로에서 화학 기체 응축법 (chemical vapor condensation)을 이용하여 발생 시켰고 전구체인 TTIP (titanium tetraisopropoxide)를 25-100 sccm 정도 사용하여 약 10-100 nm 의 크기로 제조하였다. 수송 가스로는 질소를 사용하였고 1.5 l/min 유량을 일정하게 공급하였다. 반응로 내부에서 TiO₂가 형성되는 화학반응식은 다음과 같다.



한편, NaCl 나노입자는 증발 응축법 (evaporation condensation)을 이용하여 NaCl 고체를 500-550°C의 고온의 반응로에서 증발시킨 뒤 약 5°C정도의 냉각튜브를 통과시켜 3-30 nm 정도의 크기로 제조하였다.

발생시킨 입자를 30 l/min의 깨끗한 공기와 함께 원통형 전기집진기로 유입시키고 전기집진기에는 고전압 인가장치를 이용하여 직류전압 0-10 kV를 인가하였다. 원통형 전기집진기는 내경 30 mm, 길이가 200 mm의 크기로 제작하였고 내부방전극은 0.5 mm의 텅스텐선을 이용하였다. 전기집진기의 입구 및 출구에서 nano-DMA(differential mobility analyzer, Model 3085, TSI Inc., St. Paul, MN)와 응축핵 계수기

(condensation particle counter, Model 3025, TSI Inc., St. Paul, MN)를 이용하여 입자크기분포를 측정하였다.

전기집진기의 입구 및 출구에서의 입자의 크기분포로부터 입자 크기에 따른 집진효율을 다음식을 통해 구할 수 있다.

$$\eta = \left(1 - \frac{n_o}{n_i}\right) \times 100 \quad (2)$$

여기서, n_i 와 n_o 는 각각 입구 및 출구에서의 입자농도를 나타낸다.

확산손실에 의한 전기집진기 내부의 집진효율은 전압을 인가하지 않은 상태에서 전기집진기 입구 및 출구에서의 농도분포를 비교하여 측정할 수 있고, 하전에 의한 집진효율은 전기집진기 출구에서 전압을 인가한 것과 인가하지 않은 것을 비교하여 측정할 수 있다.

한편, 입자의 크기 및 형상은 정전포집장치 (electrostatic sampler, Model 3089, TSI Inc., St. Paul, MN)를 이용하여 웨이퍼 위에 포집한 뒤 주사형 전자현미경(SEM, Hitachi S4100)을 통해 관찰하였다. 정전포집장치에는 5 kV 인가 전압을 걸어주고 진공펌프로 1.5 lpm 유량으로 1분 동안 흡입하여 포집하였다.

3. 이론적 고찰

에어로졸 입자의 하전은 기체상 이온과의 충돌을 통해 이루어지는데 크게 확산하전(diffusion charging)과 전계하전(field charging)으로 나눌 수 있다. 전계하전은 외부의 전기장에 의해 이온이 가속되어 상대적으로 정체되어 있는 입자에 충돌하여 하전되는 것을 말하고 확산하전은 이온과 입자가 불규칙한 브라운운동에 의해 충돌하면서 하전되는 것을 의미한다. 특히 400 nm 이하의 미세 입자의 경우 외부에서 아무리 강한 전기장을 인가하더라도 주로 확산하전이 지배적인 역할을 한다.⁽⁴⁾ 따라서 전기집진기에서의 나노입자의 하전 또한 주로 확산하전으로 이루어진다고 볼 수 있다.

단극이온에 의한 에어로졸 입자의 확산하전은 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.⁽⁵⁾

$$\frac{dn_0}{dt} = -\beta_0^s n_0 N_i^s \quad (3)$$

여기서 n 은 입자의 농도, N_i 는 이온의 농도 그리고 β 는 이온과 입자의 결합 확률(combination probability)을 나타낸다. 하첨자 0는 전기적 중화 상태를 의미하고 상첨자 s 는 이온의 극성을 나타낸다. 즉, 식 (1)은 미하전 입자의 시간에 따른 농도 변화를 나타내고 있다.

만약 초기 입자가 전부 미하전 상태라면 식 (3)은 다음과 같은 해석해를 갖는다.

$$\frac{n_0}{n_1} = \exp(-\beta_0^s N_i^s t) \quad (4)$$

β 의 값으로는 Fuchs가 제시한 입자하전 이론을 사용하였다.⁽⁵⁾ 그 이유는 Fuchs 이론을 이용한 계산이 50 nm 이하의 나노입자 확산하전과 관련된 실험적 결과들과 잘 일치하기 때문이

다.^(6,7) Fuchs 이론에 의한 β 는 다음과 같다.

$$\beta_p = \frac{\pi C_i \xi \sigma^2 \exp\{-\phi(\sigma)/kT\}}{1 + \exp\{-\phi(\sigma)/kT\} \frac{C_i \xi \sigma^2}{4D_i a} \int_0^{a/\sigma} \exp\{\phi(r)/kT\} d(a/r)} \quad (5)$$

여기서

$$\phi(r) = \frac{pe^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 1} \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{a^3}{r^2(r^2 - a^2)}, \quad (6)$$

$$\sigma = \frac{a^3}{\lambda_i^2} \left\{ \frac{1}{5} \left(1 + \frac{\lambda_i}{a} \right)^5 - \frac{1}{3} \left(1 + \frac{\lambda_i^2}{a^2} \right) \left(1 + \frac{\lambda_i}{a} \right)^3 + \frac{2}{15} \left(1 + \frac{\lambda_i^2}{a^2} \right)^{\frac{5}{2}} \right\} \quad (7)$$

하첨자 p 는 기본하전개수와 극성을 의미한다. C_i 와 D_i 는 각각 이온의 속도와 확산계수를 나타낸다. ξ 는 이온과 입자의 접착확률(sticking probability)를 의미하고 여기에서는 1로 가정하였다. k , T 및 a 는 각각 볼츠만상수, 절대온도 및 입자의 반경을 나타낸다. ϕ 는 이온과 입자에 의한 정전포텐셜을 나타내고 r 은 이온과 입자사이의 거리를 나타낸다. ϵ_0 와 ϵ_1 은 각각 진공 유전율(vacuum permittivity)와 입자의 유전상수를 의미한다. σ 는 한계구 반경(limit sphere)으로 이온의 평균자유거리의 함수이다. β_0 는 C_i , D_i 및 λ_i 등의 이온의 성질(property)에 따라 영향을 많이 받는다. C_i , D_i 및 λ_i 는 다음식으로 표현할 수 있다.

$$C_i = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_i}} \quad (8)$$

$$D_i = \frac{kTZ_i}{e} \quad (9)$$

$$\lambda_i = \frac{16\sqrt{2} D_i}{3\pi C_i} \left(\frac{M}{M+m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

따라서, β_p 를 계산하기 위해서는 최소한 이온의 질량 m_i 와 전기이동도 Z_p 를 알아야 한다. 본 연구에서는 기존의 연구를 참조하여 질량과 전기이동도를 양이온의 경우 130 amu와 $1.4 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{Vs}$, 음이온의 경우 100 amu와 $1.9 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{Vs}$ 값을 사용하였다.⁽⁵⁾

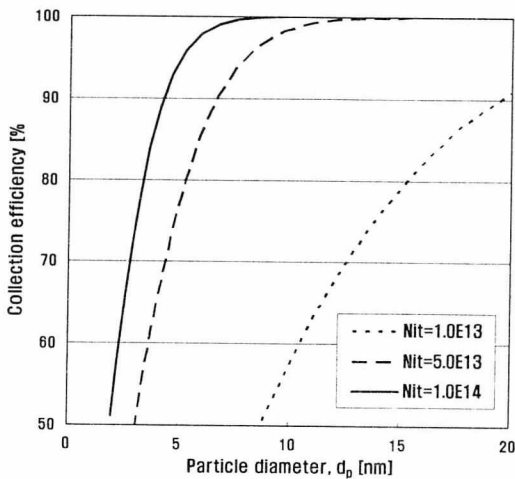


Fig. 2 Theoretical calculations for the positive unipolar charging

그림 2는 양극의 전기집진기를 사용하였을 때 식 (5)-(10)을 이용하여 β_p 를 계산하고 식 (4)를 이용하여 $N_{it} = 1 \times 10^{13}$, 5×10^{13} 및 $1 \times 10^{14} \text{ m}^3 \text{ s}$ 일 때의 입자 크기에 따른 입자 하전률을 나타낸 것이다. 입경이 작아질수록 입자의 하전 비율이 급격히 작아지는 것을 확인할 수 있다. 입자 하전률을 그림 2에서 집진효율로 표현한 이유는 20 nm 이하의 나노입자의 경우 전기이동도(Z_p

$\sim 5.33 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{Vs}$)가 매우 크기 때문에 전기집진기 내부(체류속도 $\sim 0.3 \text{ s}$, $E \sim 1 \times 10^5 \text{ V/s}$)에서 체류하는 동안 전기집진기의 반경 15 mm 이상을 이동할 수 있기 때문에 하전된 나노입자는 전부 전기집진기 내벽에 집진된다고 가정하였다. 하지만 20 nm 이상의 입자의 경우는 항력이 크고 전기이동도가 상대적으로 작기 때문에 하전된 입자가 전부 전기집진기에 집진된다고 볼 수 없으므로 식 (4)를 직접적으로 집진효율에 적용시킬 수 없다.

4. 결과 및 토의

4.1 시험 나노입자의 제조

그림 3은 본 연구에서 입자발생장치로 발생시킨 TiO_2 입자의 전구체 주입량에 따른 크기분포 변화를 보여주고 있고 그림 4은 TTIP 25 sccm에서 발생시킨 TiO_2 입자의 전자현미경 사진을 보여주고 있다.

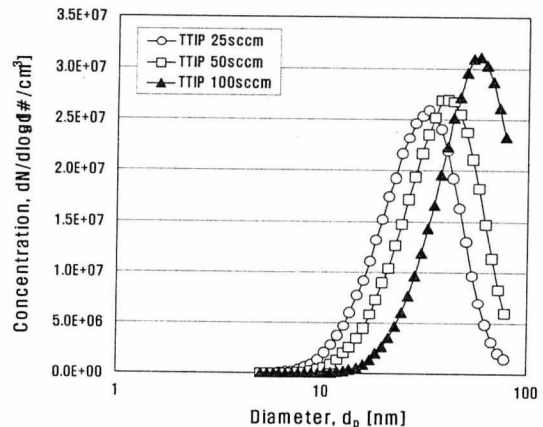


Fig. 3 Size distributions of TiO_2 nanoparticles with the precursor flowrate

발생입자는 전구체의 유입량, 반응온도 및 반응시간에 따라 그 크기를 제어할 수 있다. 이러한 제어변수를 적절히 조절하여 TiO_2 입자의 경

우 10-100 nm 사이의 범위로 입자를 발생시켜 그 집진특성을 연구하였고 NaCl의 경우는 수송 가스의 유량 및 반응온도를 조절하여 10 nm 이하의 입자를 발생시키고 이 크기에서의 집진특성을 조사하였다. 그림 5는 본 연구에서 전기집진기 시험에 사용한 NaCl과 TiO₂ 시험입자의 초기(전기집진기 입구쪽) 크기분포를 보여주고 있다. TiO₂ 입자는 평균입경 19.6 nm, 기하표준편차 1.54를 나타냈고 NaCl 입자는 평균입경 6.6 nm, 기하표준편차 1.25를 나타내었다.

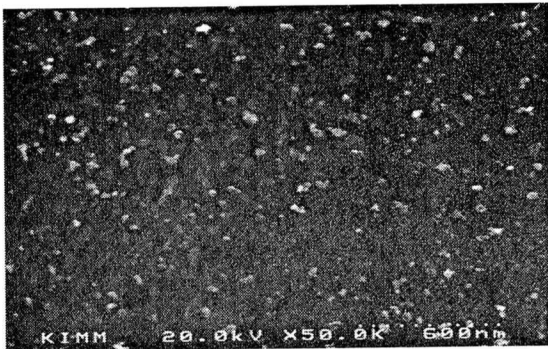


Fig 4 SEM image of TiO₂ nanoparticles

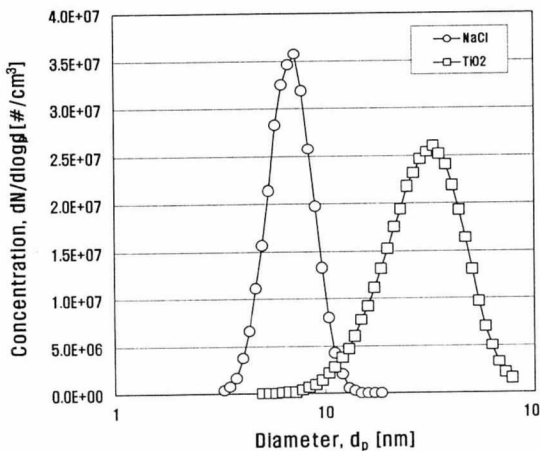


Fig. 5 Size distributions of the generated NaCl and TiO₂ nanoparticles

4.2 나노입자 전기집진 시험결과

10-100 nm의 크기 범위에서 TiO₂ 입자의 전기집진 시험 결과를 그림 6에 나타내었다. 집진 효율이 20 nm 근처에서 최대값을 갖고 크기가 커질수록 효율이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 기존의 전기집진 시험 결과와 유사하다.⁽¹⁾ 이 범위에서 큰 입자가 집진이 잘 안되는 이유는 하전된 입자의 정전기력에 비해 항력이 커서 하전된 입자의 일부가 전기집진기에 집진되지 못하고 통과하기 때문이다.

그림 7은 전기집진기에 고전압을 인가하기 전과 인가한 후의 NaCl 나노입자의 농도 변화를 나타내고 있다. 10 nm 이하의 입경 범위에서도 인가전압을 증가시킬수록 입자농도가 계속 감소하는 것을 확인할 수 있다.

그림 8은 4-20 nm의 입경 범위에서 NaCl 입자의 집진효율을 나타내고 있다. 3장에서 언급한 이론적인 해석 결과에서 보인 것과 같이 입경이 작아질수록 집진효율은 계속 작아지는 것을 알 수 있다. 그림에서 실선과 두 점선은 표 1과 같은 실험조건인 데이터를 이용하여 이론적으로 계산한 결과이다. 이론적 결과가 실험값의 경향을 잘 나타내주고 있음을 알 수 있다. 따라서 20 nm 이하의 나노입자에 대하여, 식 (4)의 확산하전에 의한 입자하전 이론을 전기집진기의 집진효율을 해석하는데 적용할 수 있음을 알 수 있다.

그림 9는 확산에 의한 전기집진기에서의 입자 손실을 나타낸다. 입자 크기가 작아질수록 확산에 의한 손실(전기집진기에서는 집진)이 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 그림 8에서 보았듯이 총 집진효율은 입경이 작아질수록 계속 작아지는 경향을 보였다. 따라서 20 nm 이하에서는 입경이 작아질 때 확산에 의한 집진보다 입자의 미하전 비율 증가가 집진효율을 결정하는데 더 지배적임을 알 수 있다. 그림 8에서 이론 결과가 실제 실험값보다 작은 이유는 이론값에는 확

산에 의한 손실이 고려되지 않았기 때문에 생각된다.

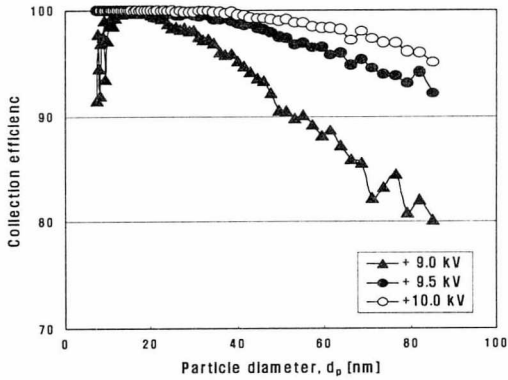


Fig. 6 Collection efficiency in the ESP for the particle in the size range of 10 - 100 nm

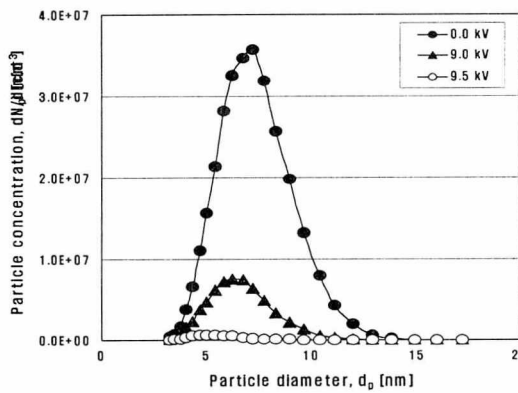


Fig. 7 Decrease of particle concentration after an high voltage is applied the ESP

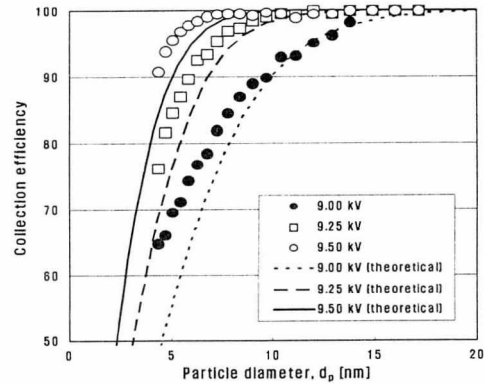


Fig 8 Collection efficiency in the ESP for the particle in the size range of 4 - 20 nm

Table 1. Data for theoretical calculation

V (kV)	I (μ A)	E (V/m)	N_i (m^{-3})	N_{it} ($m^{-3}s$)
9.0	6	1.47×10^5	9.70×10^{13}	2.74×10^{13}
9.25	11	1.51×10^5	1.73×10^{14}	4.89×10^{13}
9.5	18	1.55×10^5	2.76×10^{14}	7.79×10^{13}

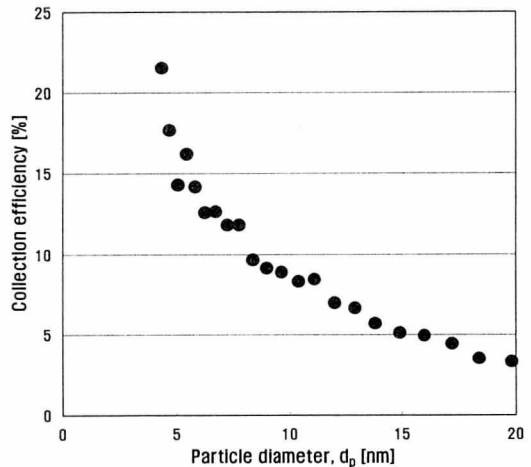


Fig. 9 Collection efficiency due to particle diffusion in the ESP

4. 결 론

본 연구에서는 초미세 나노입자의 전기집진기에서의 정전하전 및 집진 특성을 파악하였다. 나노입자는 입경이 작을수록 미하전 입자의 비율이 증가하므로 전기집진기의 집진효율이 감소하는 경향을 보였다. 즉, 크기가 작아질수록 확산에 의한 집진은 증가하였으나 그 효과가 미하전율에 비해 상대적으로 작아서 전체적으로 효율이 감소하였다. 따라서, 20 nm 이하의 초미세 나노입자의 경우 확산하전 특성이 전기집진기의 집진성능을 좌우하는 지배성분임을 확인할 수 있었다. 또한 전기집진기의 효율이 100 nm 이하에서는 \cap 모양을 나타냄을 알 수 있었다. 그리고 20 nm 이하에서는 전기집진기의 집진효율이 단극이온에 의한 입자의 확산하전으로 설명한 이론적 결과와 잘 일치함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Zhuang, Y., Kim, Y. J., Lee, T. G., and Biswas, P., "Experimental and Theoretical Studies of Ultra-fine Particle Behavior in Electrostatic Precipitators," *Journal of Electrostatics*, Vol. 48, pp. 245-260, 2000.
2. Kulkarni, P., Namiki, N., Otani, Y., and Biswas, P., "Charging of Particles in Unipolar Coronas Irradiated by In-situ Soft X-rays: Enhancement of Capture Efficiency of Ultrafine Particles," *Journal of Aerosol Science*, Vol. 33, pp. 1279-1296, 2002.
3. Han, B., Hwang, S. C., and Kim, Y. J., "Charging and Diffusion Collection of Aerosol Nanoparticles less than 20 nm in Electrostatic Precipitator," *European Aerosol Conference 2004*, Sep. 6-10, Budapest, Hungary, 2004.
4. Reist, P. C., *Aerosol Science and Technology*, 2nd ed., McGraw-Hill Inc., New York, 1993.
5. Adach, M., Kousaka, Y., and Okuyama, K., "1985, Unipolar and Bipolar Diffusion Charging of Ultrafine Aerosol Particles," *Journal of Aerosol Science*, Vol. 16, pp. 109-123, 1985.
6. Fuchs, N. A., "On the Stationary Charge Distribution on Aerosol Particles in a Bipolar Ionic Atmosphere," *Geofis. Pura Appl.* Vol. 56, pp. 185-193, 1963.
7. Shimada, M., Han, B., Okuyama, K., and Otani, Y., "Bipolar Charging of Aerosol Nanoparticles by a Soft X-ray Photoionizer," *J. Chem. Eng. Jpn.* Vol. 35, pp. 786-793, 2002.
8. Han, B., Shimada, M., Choi, M., and Okuyama, K., "Unipolar Charging of Nanosized Aerosol Particles Using Soft X-ray Photoionization," *Aerosol Science and Technology*, Vol. 37, pp. 330-341, 2003.