

습식 스크리버를 이용한 NO_x 제거에 관한 연구

김재강^{a†} · 이주열^{a,b} · 박병현^a · 최진식^{a,b}

(주)에니텍 기술연구소^a, 경희대학교 환경응용과학과^b
(2015년 5월 25일 접수; 2015년 6월 15일 수정; 2015년 6월 15일 채택)

The Simultaneous removal of NO_x using Wet Scrubber

Jae-Gang Kim^{a†} · Ju-Yeol Lee^{a,b} · Byung Hyun Park^a · Jin-Sik Choi^{a,b}

^aTechnology Institute, Anytech Co., Ltd, Digital Empire-II,
88, Sinwon-ro, Suwon, Gyeonggi-do, 449-701, Korea

^bDept. of Applied Environmental Science, Kyung Hee University,
1732 Deokyoung daero, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, 446-407, Korea

(Received May 25, 2015; Revised June 15, 2015; Accepted June 15, 2015)

Abstract : The experiment was performed for in order to remove NO_x which is generated in the Ship's engine. it was performed test in order to remove NO_x which is generated in the Ship's engine. It was used as the oxidizing agent sodium chlorite. Use the oxidizer is nitrogen monoxide was oxidized to nitrogen dioxide. and was tested pH adjustment to increase the efficiency of oxidizing. An aqueous solution of sodium hydroxide was used for the nitrogen dioxide absorbent. Low concentration of the solution, it showed a high efficiency. improves the absorption efficiency by add additives.

Keywords : Scrubber, Nitrogen dioxide, Absorption, Sodium hydroxide, Sodium Chlorite

1. 서 론

최근 해상에서의 오염물질 배출에 대한 제제가 강화되고, 이에 따른 오염물질 제어기술에 대한 관심이 높아지고 있는 실정이다. 국제연합(UN) 산하의 국제해사기구(International Maritime Organization, IMO)에서는 2016년부터 해상에서의 배출규제를 현행 Tier II 에서 TierIII 로 강화하는 내용을 발표하였다. 이에 따라 선박에서 배

출되는 가스 내 포함되어 있는 황산화물(SO_x) 및 질소산화물(NO_x)의 제거에 대한 연구개발이 활발히 이루어지고 있다.

현재 개발이 진행되거나 완료된 선박 탑재 탈질·탈황 시스템은 대형 선박의 기준에 맞춰져 있으며 처리 효율이 입증된 SCR(Selective Catalytic Reduction)계열의 시스템이 주를 이루고 있다. SCR 시스템의 경우 초기 설치비용과 유지비용이 높고 설비의 크기가 커 대형선박 적용에는 큰 문제가 없으나, 시스템의 크기에 의해 중·소형 선박에는 도입을 할 수 없는 실정이다. 이러한 상황에서 국제법 적용시기에 맞추어 중·소형 선박에 적용할 수 있는 관련 기술을 개발하는

[†]Corresponding author
(E-mail: grapeman77@hanmail.net)

것이 매우 시급한 실정이다.

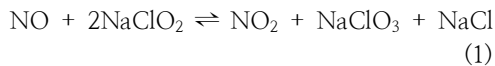
아직 중·소형 선박 및 국내 연안에 대한 규제가 확정된 것은 아니다. 하지만 우리나라 및 일본 연안에 대한 규제 언급이 많아지고 있어, 그 적용시기가 멀지 않을 것으로 예상된다. 또한, 중·소형 선박에 적용할 수 있는 탈질/탈황 시스템은 아직 구체화된 것이 없으며, 선박 엔진 제조사 및 연관 기업에서 다양한 방법에 대한 적용을 연구 중에 있다.

이에 본 연구에서는 습식 스크리버를 적용한 탈질/탈황 시스템에서 처리효율이 높은 SOx 처리를 부분을 제외한 NOx 제거 효율을 높이기 위한 화학적인 방법을 제시하고자 한다.

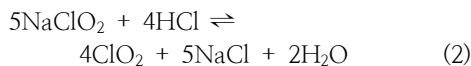
2. 이론적 고찰

2.1. NO 산화반응 매커니즘

엔진에서 배출되는 배기가스 내 NOx는 크게 nitrogen oxide(NO)와 nitrogen dioxide(NO2)로 구분된다. 이 중 NO의 배출량은 NOx 배출량의 대부분을 차지한다. 이에 따라 원활한 NOx 처리를 위해서는 NO를 NO2로 산화시켜 제거하게 된다. 이때 사용하는 산화제는 아염소산나트륨(NaClO2)이다. NaClO2를 이용한 산화반응의 화학적 매커니즘은 아래의 식(1)과 같다.

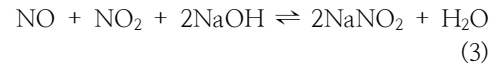


위 식(1)의 반응이 활성화되기 위해서는 이산화염소(ClO2)가스의 생성이 매우 중요하다. Lee[1] 등은 NaClO2는 pH 5 이하의 산성영역에서 ClO2 가스를 발생시킨다고 언급하고 있다. NaClO2의 산성영역에서 ClO2 가스 생성반응은 아래의 식 (2)와 같다.



2.2. NO2 흡수반응 매커니즘

위 산화반응을 통해 생성된 NO2는 세정액에 흡수시켜 제거를 하게 된다. NO2는 알칼리 용액에 용해가 잘 되는 것으로 알려져 있다. 대표적인 알칼리 용액인 수산화나트륨(NaOH)과의 흡수반응 매커니즘은 아래의 식(3)과 같다.



NO가 모두 NO2로 산화된 상태에서는 식 (3)과 같은 반응 매커니즘을 나타내게 되는데, 이때 반응생성물로 질산(HNO3)이 생성된다.



3. 실험재료 및 방법

3.1. 실험재료

본 실험에서 사용된 NOx는 10% NO를 모사가스로 사용하였으며, 수산화나트륨은 40-50% 수용액으로 농도에 맞게 희석하여 사용하였다. 산화제인 NaClO2는 분말을 농도에 맞게 물에 희석하여 사용하였으며, 추가로 첨가한 티오황산나트륨(Na2S2O3)은 농도에 맞게 용해시켜 사용하였다. 모사가스의 공급은 MFC(Mass Flow Controller)를 이용해 농도를 유지시켜 주었다.

3.2. 실험방법

본 실험은 선박엔진에서 배출되는 배가스 내 존재하는 NOx 제거에 관한 실험으로, 선박 적용 전 lab scale로 실험을 진행하였다. NOx는 NO를 모사가스로 사용하여 실험을 진행하였다(선박 엔진에서 배출되는 가스의 90%가 NO이다).



Fig. 1. NOx 제거를 위한 Scrubber.

스크리버 3단 중 2단을 사용하여 실험을 진행하였으며, NO를 NO₂로 산화시키는 단계와 NO₂를 흡수하여 제거하는 단계로 나누어 진행하였다. 아래의 Fig. 1은 본 실험에 사용된 스크리버 장치이다. 스크리버는 spray & packed type으로 제작되었다. 유입되는 gas의 유량을 조절하기 위해 송풍기를 사용하여 모사가스를 밀어주었으며, 각 스크리버 후단에서 측정하였다. 세정액의 유량은 유량계를 이용해 조절하였으며, 노즐을 통해 스크리버 내부에 분무되게 된다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. 산화제 농도에 따른 NO 산화반응

NOx 제거를 위해 NO를 용해도가 높은 NO₂로 산화시켜야 한다. 그러기 위해서 최적의 산화반응 조건을 찾는 실험을 진행하였다. 우선 NaClO₂의 농도에 따른 산화효율을 확인하기 위해 각각 5%, 10%로 용해시켜 NaClO₂ 세정액을 준비하였다. 그리고 pH 농도를 낮추기 위해 산을 추가로 공급하였다.

유입되는 NO의 농도는 MFC를 통해 1,000ppm으로 일정하게 유지시켰으며, 역기비 3에서 실험을 진행하였다.

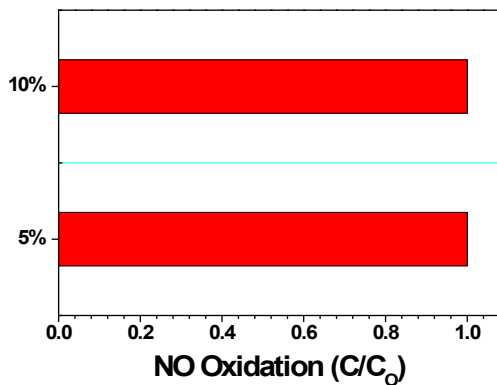


Fig. 2. 산화제 농도에 따른 NO 산화율.

Fig. 2는 NaClO₂ 수용액의 농도에 따른 NO 산화율을 나타내는 것으로 그림에서 보는 바와 같이 5%, 10% 모두 높은 산화율을 보인다. 농도에 높을수록 산화율이 높아질 것으로 예상하고 실험을 진행하였으나, 농도에 따른 산화율을

차이는 나타나지 않았다. 이는 발생되는 ClO₂ 가스의 양이 5% 이상의 농도에서는 NaClO₂ 농도의 영향을 받지 않는 것으로 판단된다. 다만, NaClO₂의 농도가 높아짐에 따라 ClO₂ 가스 생성시간이 길어지며, 그에 따른 반응 지속시간이 길어지는 것은 확인하였다.

4.2. 산화제의 pH 농도

앞서 언급하였듯이 ClO₂ 가스 발생의 중요조건은 산화제(NaClO₂)의 pH 농도이다. 산화제의 최적 pH 농도 도출을 위해 산화제의 pH를 각각 4, 5, 6으로 조절하여 NO 산화반응 실험을 진행하였다.

Fig. 3은 pH 농도에 따른 NO의 산화율을 나타낸 것으로 pH 5에서 반응이 가장 활성화 되는 것을 확인할 수 있었다. 실험전 pH가 낮을수록 반응이 더 원활히 진행될 것이라고 예상하였으나, 오히려 pH가 낮아짐에 따라 산화율이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 산도가 높아짐에 따라 산용액이 ClO₂ 가스 생성반응을 억제하는 것으로 판단된다.

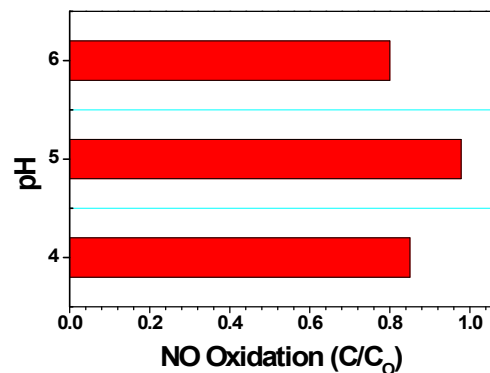


Fig. 3. pH 농도에 따른 NO 산화율.

4.3. 산용액의 종류

pH 농도를 조절하기 위해 첨가하는 산용액의 종류에 따른 반응성의 차이를 확인하기 위해, 두 산화제에 염산(HCl)과 황산(H₂SO₄)을 사용하여 pH를 5로 조절한 후 실험을 진행하였다. 실험결과 Fig. 4에서 확인할 수 있듯이 염산을 사용해서 pH를 조절하였을 때 보다, 황산을 사용해서 pH를 조절하였을 때 산화율이 더 높은 것을 확인하였다.

산용액의 종류에 따른 반응성의 차이는 2가지

이유에 의해 발생하는 것으로 판단된다. 첫 번째는 두 용액의 반응성의 차이를 들 수 있다. 각 원소의 반응성을 생각해볼 때, 염산보다 황산이 더 빠른 반응을 하여 높은 효율을 나타내는 것으로 판단된다. 두 번째는 NO와의 직접적인 화학적 반응에 의한 것으로 판단된다. 사실 이 두 번째 원인에 의해 산화율을 차이를 보이는 것으로 판단되며, 황산과 NO의 화학적 반응식은 아래의 식 (5)와 같다.

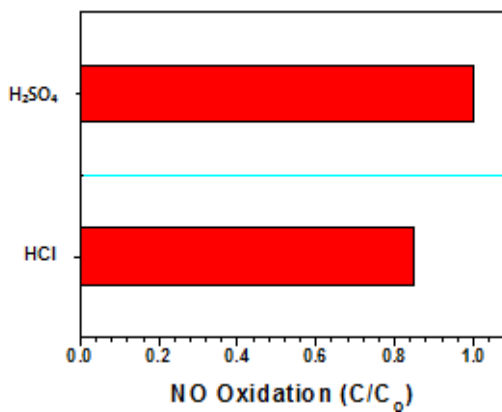
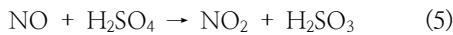


Fig. 4. 산 용액 종류에 따른 NO 산화율.

4.4. 환원제 농도에 따른 NO₂ 환원반응

산화제에 의해 산화된 NO₂는 환원반응을 통해 알칼리용액에 흡수시켜 제거하게 된다. 앞선 NO 산화실험에서 산화율이 99% 이상의 높은 효율을 보여, NO₂ 흡수효율에 의해 NO_x 제거율이 결정된다. NO₂는 알칼리용액에 대한 용해도가 매우 높은 물질로써, 환원제로 Sodium hydroxide (NaOH)를 사용하여 NO₂를 흡수시키는 실험을 진행하였다.

우선, 환원제(NaOH)의 농도에 따른 NO₂ 흡수율을 확인하기 위해, 각각 2.5%, 5%, 10%로 희석하여 세정액을 준비하여 NO₂ 모사가스를 1,000 ppm으로 일정하게 유입시키면서 실험을 진행하였다. 아래의 Fig. 5는 환원제의 농도에 따른 NO₂ 흡수율을 보여주는 그림이다.

환원제의 농도가 높을 때에 비해 낮을 때 흡수율이 높게 나타났는데, 이러한 결과는 환원제의 점도차에 의한 것으로 판단된다. 일반적으로 액체의 경우 농도나 온도에 따라 점도가 달라지는데,

NaOH의 경우 농도가 높아질수록 매우 큰 점성을 띄게 된다. 점도가 높아지게 되면 분자간의 응집력이 강하게 작용해 NO₂와의 반응성이 떨어지는 것으로 판단된다.

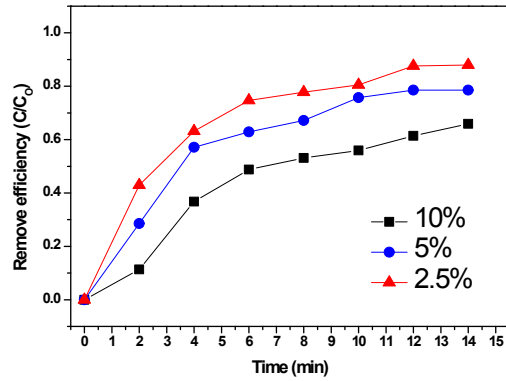


Fig. 5 환원제 농도에 따른 NO₂ 흡수율

Table 1. 상온에서의 NaOH 농도별 점도

concentration ,NaOH (%)	viscosity of aqueous solution of NaOH,20°C (cp)
0	0.97
5	1.31
10	1.86
15	2.78
20	4.43
25	7.45
30	12.6
35	21.6
40	38.1
45	68
50	120

4.5. NO₂ 흡수율 개선

환원제의 농도에 대한 실험에서 87% 정도의 NO₂ 흡수율을 보여주었다. 높은 효율이지만, lab scale 입을 감안하면 낮은 효율이라 할 수 있어서, NO₂ 흡수율을 높이기 위해 환원제에 다른 물질을 첨가하여 실험을 진행하였다. NO₂ 흡수율을 높이기 위해 추가로 첨가한 물질 티오황산 나트륨(Na₂S₂O₃)으로, 첨가한 후 반응식은 식 (6)과 같다.

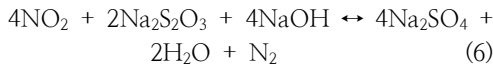


Fig. 6은 환원제로 NaOH만을 사용하였을 때와, Na₂S₂O₃을 추가로 첨가해 주었을 때의 흡수율 그래프이다. 실험결과 Na₂S₂O₃를 추가로 첨가하였을 때에 첨가하기 전에 비해 5% 정도의 효율이 개선되는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 반응속도 면에서도 높은 효율을 보여주었는데, 이는 Na₂S₂O₃가 NaOH 반응을 활성화시키고, 자체적으로도 NO₂와 화학적 반응을 하기 때문인 것으로 판단된다. Na₂S₂O₃와 NO₂의 반응은 아래의 식 (7)-(10)과 같다.

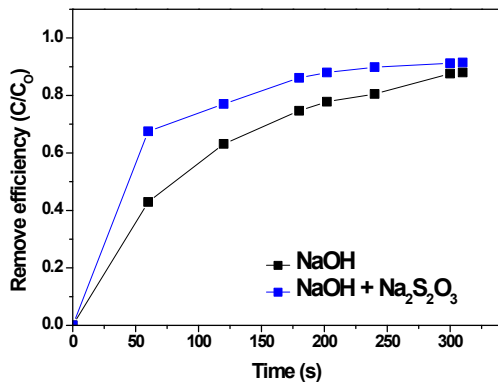


Fig. 6. 환원제 첨가에 따른 NO₂ 흡수율.

5. 결 론

본 실험에서는 세정집진방식을 이용한 NO_x 흡수제거 효율을 높이기 위한 화학적인 방법에 대해 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) NO를 NO₂로 산화시키는 효율을 증가시키기 위한 실험에서 산화제인 아염소산나트륨(NaClO₂)은 pH 농도 5에서 가장 높은 반응성을 보였으며, pH 조절 용액으로 염산(HCl)을 사용

하였을 때 보다, 황산(H₂SO₄)을 사용하였을 때 더 높은 효율을 보였다. 이는 산화제에서 발생되는 이산화염소(ClO₂) 가스와는 별개로 황산과 NO의 반응이 추가로 전개되어 발생하는 것으로 판단된다. 또한, NaClO₂의 농도는 산화율과는 직접적인 영향이 없는 것을 확인 할 수 있었다.

(2) 환원제의 농도에 따른 NO₂ 흡수율을 알아보기 위해 수산화나트륨(NaOH) 농도를 각각 2.5%, 5%로 나누어 실험을 진행한 결과, 농도가 낮을 때 8 - 9% 정도 높은 효율을 보였다. 이는 NaOH의 농도에 따른 반응성의 차이에 의한 것으로 판단된다. 더 낮은 농도에서 실험을 진행하면 더 높은 효율을 보일 수는 있겠으나, 반응시간이 매우 짧아져 반응을 유지시키기 어려운 것으로 판단된다.

(3) NO₂ 흡수율을 높이기 위해, 환원제에 티오황산나트륨(Na₂S₂O₃)을 첨가하여 실험을 진행한 결과, Na₂S₂O₃를 첨가하기 전에 비해 약 5% 가량 효율이 높아지는 것을 확인 할 수 있었다. 추가로 첨가된 Na₂S₂O₃이 NaOH의 반응성을 높여주고, 자체적으로 NO₂를 흡수반응을 일으켜 효율이 높아진 것으로 판단된다.

본 실험에서 도출된 결과를 통해 추후 선박에서 배출되는 배기가스내 존재하는 NO_x 제거를 위한 습식 스크러버 공정 적용에 큰 도움이 될 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 청정생산기반 전문 기술개발사업의 연구비 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다. (No. 10044510)

References

1. Lee, H.-K., Moon, S.-H., Choi, W.-G., Jo, H.-D., Park, B.-R., "Development of Simultaneous Control Technology of SO_x and NO_x Using Functional Oxidizing Agent and ACFs", 2002-C-CT01-P-02, KIER-A43507, Korea Institute of Energy Research, (2005)

2. Deshwal, B-R., Lee, S.-H., Jung, J.-H., Shon, B.-H., Lee, H.-K., "Study on the removal of NO_x from simulated flue gas using acidic NaClO₂ solution", J. Env. Sci., **20**, 33-38(2008).
3. Chul, H., Wen, T., Twu, B.-W., "The absorption kinetics of NO in NaClO₂/NaOH solutions", Jour. Haz. Mater., **B84**, 241-252(2001).
4. Park, H.-W., Choi, S.-S., Park, D.-W., "Simultaneous treatment of NO and SO₂ with aqueous NaClO₂ solution in a wet scrubber combined with a plasma electrostatic precipitator", J. Haz. Mater., **285**, 117-126(2015).
5. Chen, L., Lin, K.-F., Park, D.-W., "Simultaneous treatment of NO and SO₂ with aqueous NaClO₂ solution in a wet scrubber combined with a plasma electrostatic precipitator", J. Haz. Mater., **285**, 117-126(2015).