J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 34, No. 1. March, 2017. 183~188
ISSN 1225-9098 (Print)
ISSN 2288-1069 (Online)
http://dx.doi.org/10.12925/jkocs.2017.34.1.183

선박 배가스내 SO_X/NO_X 처리용 습식 스크러버에 대한 연구

최진식[a†] · 김재강[b] · 박병현[b] · 이주열[b]

경희대학교 환경응용과학과[a], (주)애니텍 기술연구소[b]

(2017년 2월 28일 접수: 2017년 3월 27일 수정: 2017년 3월 31일 채택)

Study on Wet Scrubber for SO_X/NO_X Treatment in Ship Flue Gas

Jin-Sik Choi[a†] · Jae-Gang Kim[b] · Byung Hyun Park[b] · Ju-Yeol Lee[b]

[a]*Dept. of Applied Environmental Science, Kyung Hee University, 1732 Deokyoung daero, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, 446-407, Korea*
[b]*Technology Institute, Anytech Co., Ltd, 101-1301, Digital Empire Ⅱ, 88, Sinwon-ro, Yeongtong-gu, Suwon, Gyeonggi-do, 443-734, Korea*
(Received February 28, 2017; Revised March 27, 2017; Accepted March 31, 2017)

요 약 : 본 연구는 중·소형 선박의 배가스에 포함되어 있는 황산화물 및 질소산화물을 처리하기 위한 습식 스크러버의 처리효율에 관한 내용이다. 실험은 질소산화물 기술문서(NO_X Technical Code)의 E3 모드에 준해서 진행하였다. 엔진에서 황산화물을 배출하기 위해서, 연료로 사용되는 경유에 ditertiarybutyldusulfide를 혼합하여 황 함유량을 높인 연료로 실험을 진행하였다. 배가스 내의 질소산화물의 대부분을 차지하는 NO가스는 NO_2로 산화시켜 습식 스크러버로 흡수하였으며, 황산화물인 SO_2는 세정액에 잘 흡수되어 100% 처리효율을 확인하였다.

Abstract : This study deals with de-SO_X and de-NO_X process of a wet scrubber for small size ship engines. The experiment was conducted according to the E3 mode of the NO_X technical code. In order to discharge the sulfur containing flue gas, ditertiarybutyldusulfide was added to the diesel fuel to increase the sulfur content. NO gas, which occupies most of the nitrogen oxides in the exhaust gas, was oxidized into NO_2 and absorbed by a wet scrubber. The developed equipment of this work achieved 100% of removal efficiency for highly soluble SO_2 gas in an aqueous solution.

Keywords : Ship, SO_X, NO_X, Scrubber, Emission reduction

†Corresponding author
(E-mail: js.choi81@hanmail.net)

1. 서 론

국제연합(UN) 산하의 국제해사기구(IMO)는 선박에서 발생하는 해양오염 물질 및 배출가스를 규제하고 있다. 2016년부터 현행 2단계에서 3단계 (Tier-3)로 규제를 강화하겠다는 내용을 발표하였다. 또한 중국 교통운송부는 장강 삼각주, 주강 삼각주 및 발해만 수역을 ECA(Emission Control Area : 배출규제해역)로 지정하면서 연료 내 황 함유량을 제한하기 시작했으며, 2019년까지 단계적으로 규제를 강화할 예정이다[1]. 이러한 국제적인 규제에 맞춰 선박에서 배출되는 질소산화물(NO_X) 및 황산화물(SO_X)의 처리기술 개발이 매우 시급하다고 할 수 있다.

습식 스크러버를 이용한 황산화물의 처리기술은 저렴한 고유황유연료를 그대로 사용할 수 있고, 낮은 운영비용으로 인하여 선호하는 것으로 알려져 있다. 물 또는 해양에서 공급할 수 있는 해수를 이용하여 엔진의 배기가스를 세정할 수 있는 장점도 있다[2].

선박 엔진에서 배출되는 질소산화물을 처리하는 대표적인 기술인 SCR(Selective Catalytic Reduction)은 대형선박 위주로 설치가 되고 있으며, 초기 설치비용 및 유지비용이 높은 관계로 중소형선박에 적용하기 어려운 실정이다[3]. SCR을 대신해서 질소산화물을 처리하기 위해서는 배기가스 내 질소산화물의 대부분을 차지하고 있는 NO를 처리하기 쉬운 NO_2로 전환하는 공정이 필요하다[4]. NO는 용해도와 반응성이 낮아 처리하기 어려운 것으로 알려져 있으며, 본 연구에서는 과산화수소를 이용하여 NO를 건식 산화시킨 후 습식 세정법으로 흡수시켜 제거하려 한다. 건식 산화법은 과산화수소(H_2O_2)를 촉매분해한 후 생성되는 $\cdot OH^-$ radical과 NO가 반응시켜 NO_2로 산화시키는 반응이다[5]. Fig. 1의 반응 모식도를 살펴보면, 점선인 열 반응 경로와 실선인 라디칼 반응 경로로 나뉘어 진행이 된다. 산화 과정에서 질산이 부산물로 생성이 되며, 질산은 암모니아와 식 (1)과 같이 반응하여 질산암모늄(NH_4NO_3)이 부산물로 생성이 된다.

배기가스 중 SO_2 또한 Fig. 2의 반응으로 습식 스크러버에 흡수제거 되는데, 점선인 열 반응 경로와 실선인 라디칼 반응 경로로 나뉘어 진행이 된다. SO_2 산화과정에서 황산이 부산물로 생성이 되며, 암모니아와 반응하여 식 (2), (3)과 같이 황산암모늄($(NH_4)_2SO_4$), 아황산수소암모늄 $(NH_4)HSO_3$등이 부산물로 생성이 된다.

$$NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3 \quad (1)$$

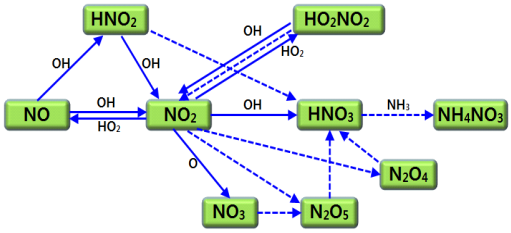

Fig. 1. Schematic diagram of nitrogen oxide removal reaction in exhaust gas.

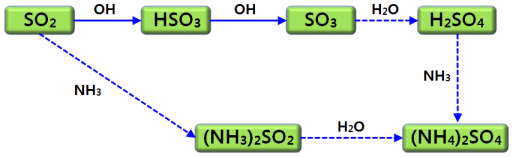

Fig. 2. Schematic diagram of sulfur oxide removal reaction in exhaust gas.

$$2NH_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2SO_3 \quad (2)$$
$$NH_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow NH_4HSO_3 \quad (3)$$

고농도의 대용량의 배기가스를 처리하기 위해서 습식 산화공정도를 활용하였다. 아염소산나트륨($NaClO_2$) 수용액은 산성의 조건에서 ClO_2^-를 생성함에 따라 NO가스를 식(4), (5)와 같이 산화시키는 특성이 있다[7-10].

$$4NO + 3NaClO_2 + 2H_2O \rightarrow 4HNO_3^- + 3NaCl \quad (4)$$
$$5NO + 3ClO_2 + 4H_2O \rightarrow 5HNO_3^- + NaCl \quad (5)$$

본 연구에서는 위의 반응을 이용하여 주요 선박용 엔진 배가스 후처리 장치인 SCR을 대체할 수 있는 SO_X/NO_X 동시 저감 습식 스크러버 공정을 개발하고자 하였다. 실제 엔진의 배기가스 유량 및 농도와 같은 배출특성이 운전조건에 따라 상이하기 때문에, 실험은 IMO에 제시한 질소산화물기술코드(NO_X Tecnical Code)를 통하여 질소산화물 배출량을 계산하는 실험 절차에 준해서 진행하였다. 질소산화물기술코드의 엔진 운전조건

을 설정하기 위해서 디젤엔진 및 수동력계가 있는 Test Bed에서 엔진을 여러 단계로 부하를 조절하여 배가스의 처리효율을 확인하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험장치 및 구성

본 연구에서 사용한 습식 스크러버의 제거효율을 측정하기 위해서 수동력계가 구비된 엔진 테스트 베드를 이용하여 성능평가를 실시하였다. 실험장치는 Fig. 3와 같이 구성하였다. 엔진과 수동력계(Fig. 4)를 이용하여 엔진의 속도 및 출력을 조절하면서 배기가스의 오염물질량을 조절하였다. 배기 닥트를 통해 산화반응기를 거치게 된다. 산화반응기는 과산화수소 촉매 분해장치(Fig. 6)를 통해서 생성된 $\cdot OH^-$라디칼이 배기가스 중 NO와 반응하여 NO_2로 산화를 시킨다. NO_2 및 SO_2는 습식 스크러버(Fig. 6)의 암모니아수에 흡수제거된다. 배가스의 농도를 측정한 분석장치는 Testo 350K를 이용하여 실시간으로 측정 및 저장하였다. 스크러버의 처리용량은 3 CMM으로 제작하였으며, 엔진의 배가스 유량을 최대 3 CMM이 유입되도록 조절하여 실험을 진행하였다. 한편, 디젤엔진의 연료로 사용하는 경유는 저유황정책에 의하여 0.1%로 제한된다. 경유를 사용한 엔진의 연소 후 배가스 내 SO_2 농도가 희박하기 때문에 황산화물 제거 실험을 진행하기 어렵다. 일반 경유 내 황 함유량을 조절하기 위하여 ditertiarybutyldusulfide를 혼합하여 선박용 연료와 유사한 연료조건으로 엔진을 작동시켜 황 화합물 제거실험을 진행하였다.

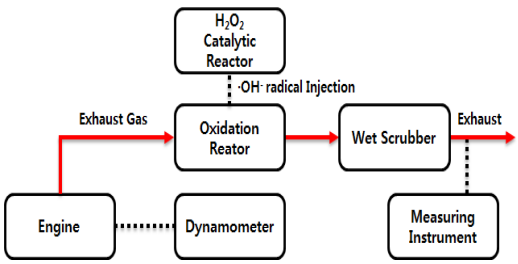

Fig. 3. Diagram of experimental process.

Fig. 4. Dynamometer

Fig. 5. $\cdot OH^-$ radical generator

Fig. 6. Wet scrubber

엔진에서의 배출되는 오염물질량은 엔진의 운전조건에 따라 변하기 때문에 IMO에서는 질소산화물 기술문서(NO_X Technical Code 2008)를 통하여 디젤기관에서의 질소산화물배출량 측정을 위한 시험방법을 아래와 같이 제시하였다. Table 1.은 프로펠러를 구동하는 주기관 및 프로펠러를 구동하는 보조기관용 Test Cycle로 본 연구를 통하여 개발되는 장치를 적용하고자 하는 중·소형 선박이 이 기관에 해당된다. 아래 테이블에 제시된 운전 조건을 mode에 따라 순차적으로 변환하며 연속운전을 하면서 습식 스크러버에 대한 효율 평가 실험을 진행하였다.

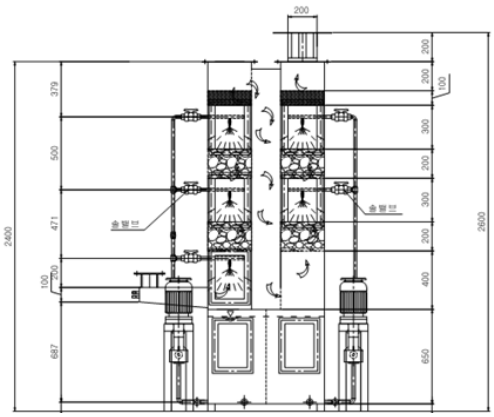

Fig. 7. Scrubber design drawing.

2.2. 습식스크러버의 설계

본 연구의 습식 스크러버는 2단으로 설계하였으며, 처리용량 3 CMM, 액기비 10 L/min, 충진층은 0.25 m 두께로 2층으로 제작하였다. 스크러버 하단의 세정액은 펌프로 이송돼 상부의 노즐로 분사되어 충진층에 흐르게 된다. 충진층에서 가스와 세정액과의 기액접촉을 통하여 흡수반응이 이루어진다. 1단은 고농도 대용량의 배기가스 유입 시 건식 및 습식산화방식을 동시에 적용하기 위한 보조 산화단이며, 2단은 암모니아수(1%)를 세정액으로 순환시키며 질소산화물 및 황산화물을 흡수제거하는 곳이다. 저용량의 배기가스는 과산화수소를 촉매분해시켜 생성된 건식산화제를 이용하여 산화 후, 스크러버 2단에서 흡수된다. 대용량의 배기가스는 스크러버 전단에서 대부분의 NO가스를 건식 산화제로 산화 시킨 후, 스크러버 1단에서 미 반응한 NO를 습식 산화법을 이용하여 NO_2로 산화시킨다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 디젤엔진에서의 질소산화물 배출농도

본 연구에서 사용한 엔진은 약 150마력 급의 현대자동차의 터보디젤엔진이다. 디젤엔진의 모드에 따른 배출가스 농도를 측정하기 위해서, mode 별 약 20분씩 가동을 하며 질소산화물의 농도를 측정하였다. 측정은 배기가스 측정기(Testo, 350K)를 사용하여 실시간으로 확인하였다. 엔진의 시험 mode를 변경 후 질소산화물 농도변화를 살펴보면 약 5분이 지나면서 농도가 일정하게 유지되는 것으로 안정화가 된 것을 확인할 수 있다. 디젤엔진의 모드에 따른 질소산화물 농도를 살펴보면, mode 4에서 750 ppm, mode 3에서 1,000 ppm, mode 2에서 1,100 그리고 mode 1에서 1,200 ppm 정도 배출되었으며, 엔진의 속도 및 출력에 따라 상승하는 것을 확인할 수 있었다.

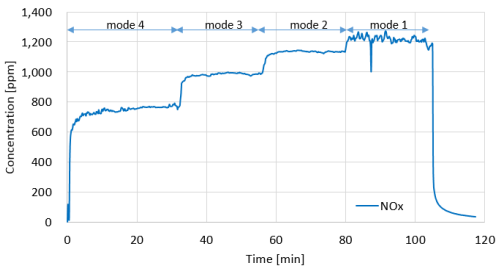

Fig. 8. NO_X emission concentration according to conditions.

Table 1. For Propeller-Law-Operated Main and Propeller-Law-Operated Auxiliary Engines Test Cycle

mode		mode 1	mode 2	mode 3	mode 4
Test cycle E3	Speed	100%	91%	80%	63%
	Power	100%	75%	50%	25%
	Weighting Factor	0.2	0.5	0.15	0.15

3.2. 질소산화물 제거효율

본 연구에서의 질소산화물 제거방법은 두가지 방법을 사용한다. 상대적으로 유량이 낮은 mode 2~4에서는 ·OH^- 라티칼을 이용한 건식 산화법을 작용하고, 효율이 낮은 대용량 고농도 구간인 mode 1에서는 $NaClO_2$를 이용한 습식 산화법을 건식 산화법과 동시에 적용하고자 한다. 그동안 실제 엔진에서 건식 산화법 만을 활용한 실험 결과, mode 1에서 과산화수소의 소모량이 많고 분해 후 생성된 수분에 의하여 반응기 내부의 온도가 불안정한 모습을 보여주었다. 따라서 안정적으로 효율을 유지하기 위하여 부하가 큰 조건에서 안정적인 산화효율을 확보할 수 있는 습식산화를 병행하게 되었다.

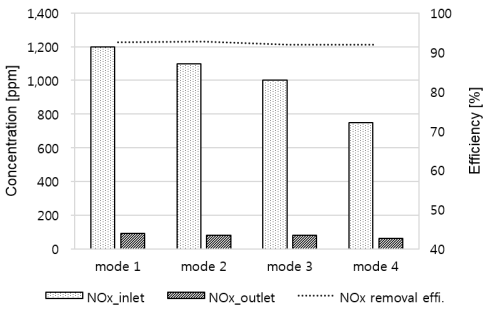

Fig. 9. Nitrogen oxide concentration and removal efficiency.

위의 Fig. 9를 보면, mode에 따른 질소산화물 발생농도 및 처리 후 농도를 나타냈다. mode 1은 엔진의 속도 및 출력이 100%인 유량과 오염물질 배출량이 가장 많은 조건으로, 엔진에서의 질소산화물 배출농도가 약 1,200 ppm 이었다. mode 1에서의 산화조건은 건·습식방식을 동시에 적용하였고, 스크러버를 통하여 처리한 후 농도가 약 100 ppm으로 처리효율이 90%를 상회하고 있다. mode 2~4는 건식 산화법만 적용하였으며, 스크러버 유입농도는 약 700~1,200 ppm 이었으며, 처리 후 유출농도는 약 100 ppm으로 전체적으로 약 90%의 제거효율을 확인할 수 있었다. 실험과정에서 질소산화물의 성상변화를 알아보기 위해서 배기가스 측정장비를 통해서 농도변화를 살펴보면, 줄어든 NO가스가 정량적으로 NO_2로 전환되지 않는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 과산화수소 분해 촉매를 통해 발생된 ·OH^-라디칼이 고온의 산화반응기에서 NO를 NO_2 뿐만 아니라 NO_3 등으로 산화시킨다. 전환된 물질은 배가스 내의 수분 및 과산화수소의 분해시 발생한 물분자와 반응해서 닥트에 응축되거나 습식 스크러버의 알카리 세정액에 흡수된다. 이러한 이유로 질소산화물의 습식 스크러버로 처리 효율이 높게 나타난 것으로 판단된다.

3.3. 황산화물 제거효율

본 연구에서의 황산화물은 습식 스크러버의 암모니아 세정수를 순환시켜 흡수 제거하는 방식을 활용하였다. 디젤엔진을 각 mode 별 조건에 맞춰 작동 시킨 후 황산화물의 배출농도를 살펴보면, mode 1 = 1,100 ppm, mode 2 = 900 ppm, mode 3 = 600 ppm, mode 4 = 400 ppm 이 발생하였다. 습식 스크러버로 배기가스를 처리한 후의 농도를 살펴보면 0 ppm, 처리효율 100%에 수렴한 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 결과는 황산화물의 높은 수용성에 기인한 것이다. 농도 30%인 과산화수소가 고온에서 분해가 되면서 라디칼 및 수증기가 발생하는데, 산화반응기 내부에서는 물분자와 SO_2가 반응하여 H_2SO_3가 되어 스크러버 1단에서 응축이 되거나 세정액에 흡수되어 pH를 낮추는 역할을 한다. 이러한 작용은 차후에 보조산화단을 가동시 $NaClO_2$가 약산성의 조건에서 NO가스를 산화시키는 데 적합한 분위기를 조성하는 데 기여한다[6].

또한 앞에서 언급한 바와 같이 SO_2는 산화반응기 내에서 ·OH^-라디칼과 반응하여 SO_3^{2-}, SO_4^{2-} 등으로 전환되어 알카리성인 암모니아수와 중화반응을 통하여 $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)HSO_3$ 등으로 잘 흡수되기 때문에 높은 처리효율을 확보할 수 있었다.

Fig. 10. Sulfur compound concentration and removal efficiency.

4. 결 론

본 연구는 중·소형 선박의 배가스 내 황산화물 및 질소산화물의 동시저감을 위한 습식 스크러버의 처리효율에 관한 연구다. IMO에서 제시한 질소산화물 기술코드에 제시한 엔진 작동조건에 준하여 실험을 진행하였다. 엔진 및 수동력계를 조건에 맞춰 작동시켰을 때, 점차적으로 오염물질 배출량이 증가하여 질소산화물 발생량이 700~1,200 ppm, 황산화물이 400~1,100 ppm 이였다. 질소산화물 중 흡수가 어려운 NO가스는 과산화수소를 촉매분해시켜 생성된 ·OH^-라디칼과 $NaClO_2$를 이용한 습식산화 법을 이용하여 NO_2로 전환시킨 후 습식 스크러버로 흡수하였다. 그 결과 배출되는 질소산화물의 농도가 100 ppm 이하로 약 90%이상의 처리효율을 확인하였다. 황산화물은 수분 및 암모니아 수용액에 잘 흡수되어 100%의 높은 처리효율을 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 환경부 환경 선진화 기술 개발사업의 "국제규제 대응 소형선박 배출가스 처리기술 개발" 연구비 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Kim, Sung-Kuk, Pak, Myong-Sop. "A Study on Launching of New Climate System and Greenhouse Gas Emissions Regulations in China`s Ports." *Journal of Korea Port Economic Association*, 32, 2, 73-90, (2016).
2. Chanhyun Lee, Daegeun Hyun, Hyuk-Sang Chang. "Analysis of Internal Flow in the Desulfurization Scrubber using Eulerian-Eulerian, Eulerian-Lagrangian Analysis Method." *Proceeding of the 57th Meeting of KOSAE*, (2014.10): 88-88.
3. Jang-Gang Kim, Ju-Yeol Lee, Byung-Hyun Park, Jin-Sik Choi, "The Simultaneous absorption of SOx-NOx using aqueous ammonia solution", *Journal of the Korean oil chemists' society*, 32, 3, 372-376, (2015).
4. Jang Gang Kim, Ju Yeol Lee, Byung Hyun Park, Jin Sik Choi, "Studies on the aqueos ammonia alternatives in the wet scrubbing method", *Journal of the Korean oil chemists' society*, 33, 1, 110-117, (2016).
5. Jang Jung Hee, Hee Young Choi, Gi Bo Han. "Production of Dry Oxidant through Catalytic H_2O_2 Decomposition over Mn-based Catalysts for NO Oxidation." *Clean Technology*, 21.2, 130-139, (2015).
6. Hyesik Yoon, Hang-Dae Cho, Hyung-Keun Lee, In-Won Kim, "A Study on Simultaneous Removal of SO_2/NO in Solution of $NaClO_2$", *Korean Chem. Eng. Res.*, 5, 2, 3485, (1999)
7. Yang, C.L., Shaw, H., "Aqueous absorption of nitric-oxide induced by sodium-chlorite oxidation in the presence of sulfur-dioxide", *Environ. Prog.*, 17, 2, 80-85, (1998)
8. Yang, C.L., Shaw, H., and Perlmutter, H.D. "Absorption of NO promoted by strong oxidizing agents: Inorganic oxychlorites in nitric acid", *Chem. Eng. Communications*, 143, 1, 23-38, (1996).
9. J. C. Wei, Y. B. Luo, P. Yu, B. Cai, H. Z. Tan, "Removal of NO from flue gas by wet scrubbing with $NaClO_2/(NH_2)_2$ CO solutions", *J. Ind. Eng. Chem.* 15, 16, (2009).
10 D. S. Jin, B. R. Deshwal, Y. S. Park, H. K. Lee, "Simultaneous removal of SO_2 and NO by wet scrubbing using aqueous chlorine dioxide solution", *J. Hazard. Mater.* 135, 412-417, (2006).