

오존발생장치와 흡수환원법을 이용한 배기가스 동시 탈황 탈질 공정

목영선[†] · 이주혁 · 신동남* · 고동준* · 김경태*

제주대학교 청정화학공학과 · *포항산업과학연구원 환경연구팀

(2005년 7월 8일 접수, 2006년 2월 8일 채택)

Simultaneous Removal of SO₂ and NO_x Using Ozone Generator and Absorption-Reduction Technique

Young Sun Mok[†] · Joo-Hyuck Lee · Dong Nam Shin* · Dong Jun Koh* · Kyong Tae Kim*

Department of Chemical Engineering & Clean Technology, Cheju National University

*Environment Research Team, Research Institute of Industrial Science and Technology

ABSTRACT : The injection of ozone, produced by dielectric barrier discharge, into the exhaust gas gives rise to a rapid oxidation of NO that is the main component of nitrogen oxides(NO_x) in most practical exhaust gases. Once NO is converted into NO₂, it can readily be reduced to N₂ in the next step by a reducing agent such as sodium sulfide and sodium sulfite. The reducing agents used can also remove SO₂ effectively, which makes it possible to treat NO_x and SO₂ simultaneously. The present two-step process made up of an ozonizing chamber and an absorber containing a reducing agent solution was able to remove about 95% of the NO_x and 100% of the SO₂, initially contained in the simulated exhaust gas. The formation of H₂S from sodium sulfide was prevented by using a strong basic reagent(NaOH) together with the reducing agent. The removal of NO_x and SO₂ was more effective for Na₂S than Na₂SO₃.

Key Words : Ozone, Absorption-Reduction, Nitrogen Oxides, Sulfur Dioxide

요약 : 유전체장벽방전에 의해 발생된 오존을 배기가스에 주입하면 질소산화물의 주성분인 NO가 빠르게 NO₂로 산화된다. 일단 NO가 NO₂로 산화되면 다음 단계에서 황화나트륨이나 아황산나트륨과 같은 환원제에 의해 쉽게 N₂로 환원될 수 있다. 본 연구에 사용된 환원제들은 SO₂도 효과적으로 제거시킬 수 있으므로 NO_x와 SO₂를 동시에 처리하는 것이 가능하다. 오존처리실과 흡수환원반응기로 구성된 본 연구의 2단계 공정은 모사 배기가스에 포함된 NO_x를 95%, SO₂를 100% 제거시킬 수 있었다. 환원제인 황화나트륨으로부터 발생하는 황화수소는 강염기인 수산화나트륨을 환원제와 함께 사용함으로써 방지할 수 있었다. NO_x와 SO₂를 동시에 처리하기 위한 환원제로 Na₂SO₃보다 Na₂S가 더 우수한 성능을 보여주었다.

주제어 : 오존, 흡수환원, 질소산화물, 이산화황

1. 서론

대기로 배출되는 오염물질 중 질소산화물과 이산화황은 양적으로 가장 큰 비중을 차지하며, 배기가스 탈황 탈질 문제는 산업계의 중요한 관심사였다. 지금까지 이산화황의 제거를 위해 석회-석고법, 산화마그네슘 세정, 이중 알칼리 공정과 같은 몇몇 습식 탈황기술들이 적용되어 왔으며,¹⁻³⁾ 질소산화물 제거기술로는 촉매, 흡수, 흡착, 전기방전 등의 기술들이 개발되어 왔다.³⁻⁷⁾ 이러한 기술들을 이용하여 이산화황과 질소산화물을 개별적으로 처리하게 되면 투자비 및 운전비 상승, 최적 공정 결합 방법 등 여러 문제점들이 발생하게 되므로, 이러한 문제점들을 극복하기 위한 대안으로 저온 플라즈마 공정, 전자빔조사 공정, 흡착공정과 같이 이산화황과 질

소산화물을 동시에 제거시키기 위한 다양한 시도들이 있어 왔으나 극히 일부의 실 적용 사례들만이 보고되어 있다.⁸⁻¹¹⁾

화석연료의 연소시 발생하는 대부분의 배기가스에서 질소산화물(NO_x)의 구성 성분은 NO와 NO₂이며, 이중 NO가 NO_x의 대부분을 차지한다. 물에서 극히 낮은 용해도를 나타내는 NO와 달리 NO₂는 용해도가 매우 높아, NO가 NO₂로 산화되면 습식법에 의해 쉽게 처리될 수 있다. 배기가스로부터 NO_x를 제거할 때 가장 바람직한 방법은 NO_x를 N₂로 환원시키는 방법일 것이다. NO_x를 N₂로 환원시킬 수 있는 한 방법은 환원제를 이용하는 것이다.¹²⁾ 이러한 습식 환원법을 이용하기 위해서는 배기가스의 NO가 환원제 용액과 접촉하기 전에 먼저 NO₂로 산화되어야 한다. NO를 기상에서 쉽고 효과적으로 산화시킬 수 있는 방법은 오존을 배기가스에 주입하는 것이다. 오존은 대개 유전체장벽방전(dielectric barrier discharge, DBD)에 의해 생성되고 있다.¹³⁾ 선행 연구에서 오존을 배기가스에 주입하여 넓은 온도범위에서 NO를 빠르게 NO₂로 산화시킬 수 있고, 이러한 오존 주입 방법이 저온 플

[†] Corresponding author

E-mail: smokie@cheju.ac.kr

Tel: 064-754-3682

Fax: 064-755-3670

라즈마를 직접 배기가스에 적용하는 경우보다 NO 산화 측면에서 더 에너지 효과적임을 확인하였다.⁷⁾ 따라서 오존 주입 방법과 습식 환원법의 결합은 매우 효과적인 NO_x 제거기술이 될 수 있다.

본 연구의 주요 목적은 오존 주입 방법과 환원제를 사용하여 NO_x와 SO₂를 동시에 제거할 수 있는 배기가스 처리 기술을 제시하는 것이다. 본 연구를 위해 DBD 장치가 오존 발생기로 사용되었고 황화나트륨과 아황산나트륨이 환원제로 사용되었다. 황화나트륨과 아황산나트륨은 NO_x 뿐만 아니라 SO₂도 제거시킬 수 있으므로 배기가스의 동시 탈황 탈질 가능하다. 황화나트륨은 배기가스 처리과정 중에 황화수소를 발생시킬 수 있는데, 황화수소 생성을 방지하기 위하여 수산화나트륨과 같은 염기성 물질이 환원제와 함께 사용되기도 하였다. 본 연구에서 제안된 공정의 탈황 탈질 성능은 모사 배기가스를 이용하여 평가되었다.

2. 실험장치 및 방법

오존의 발생을 위한 유전체장벽방전(DBD) 장치, 오존과 배기가스를 혼합하기 위한 오존처리실 그리고 환원제 용액을 함유한 흡수환원반응기로 이루어진 실험장치의 개략도가 Fig. 1에 제시되어 있다. DBD 장치에서 발생된 오존은 오존처리실로 연속 공급되어 배기가스의 NO가 NO₂로 산화되었고, 오존에 의해 1차 처리된 배기가스는 흡수환원반응기로 보내져 거기서 NO₂와 SO₂가 제거되도록 하였다. 오존처리실로 이용된 것은 유리관(내경: 2.5 cm; 길이: 50 cm)이었으며 오존처리실의 유효 부피는 245 cm³이었다. 오존발생기로 사용된 DBD 장치에 대한 상세 설명은 선행 연구에 잘 기술되어 있다.⁷⁾

모사 배기가스는 공기에 고농도 NO 가스 (5%(v/v), 질소 밸런스) 및 고농도 SO₂ 가스 (5%(v/v), 질소 밸런스)를 희석하여 제조하였다. 고농도 NO 가스 및 고농도 SO₂ 가스의 유량은 질량유량조절기(MFC, Model 1179A, MKS Instruments, Inc., USA)에 의해 조절되었다. 모사 배기가스에서 약 4~6%의 NO는 산소의 존재로 인해 자발적으로 NO₂로 산화되었다. 초기 NO_x 농도 및 SO₂ 농도는 둘 다 300 ppm이었다. 이와 같이 제조된 모사 배기가스의 유량은 상온 기준으로 5 L/min이었으며, 오존처리실에서의 체류시간은 2.9 s이었다. NO₂로 전환되는 NO의 양은 DBD 장치에서 발생되는 오존의 양을

조절하여 변화시킬 수 있었다. 즉, DBD 장치에 인가되는 전압을 증가시키면 더 많은 오존이 발생되며 결국 흡수환원반응기 전단에 설치된 오존처리실에서 더 많은 NO가 NO₂로 산화된다.

황화나트륨은 9수화물 형태(Na₂S · 9H₂O)로 Mallinckrodt Laboratory Chemicals(USA)에서 구입하였으며, 아황산나트륨 무수물은 DC Chemical Co.(Korea)에서 구입하였다. 이들 환원제와 NO₂의 반응생성물은 황산나트륨(Na₂SO₄)인데, 황산나트륨은 무독성의 수용성 물질이다. 환원제 수용액 제조를 위해 황화나트륨(또는 아황산나트륨)을 증류수에 녹여 600 mL가 되도록 하였고, 제조된 환원제 수용액을 흡수환원반응기로 옮겼다. 환원제의 농도는 0.6%(w/w)였다. 황화나트륨을 환원제로 사용할 때 발생하는 황화수소(H₂S)를 방지하기 위하여 일부 실험에서는 강염기인 수산화나트륨을 섞어서 사용하기도 하였다. 수산화나트륨은 DC Chemical Co.(Korea)에서 구입하였다. 모사 배기가스를 흡수환원반응기에 통과시킬 때 기상과 액상의 효과적인 혼합을 위해 환원제 수용액을 자력교반기로 교반하였다.

NO와 NO₂의 농도는 화학발광 NO-NO₂-NO_x 분석기(Model 42C, Thermo Environmental Instruments, Inc., USA)를 이용하여 분석하였으며, 오존 농도의 측정을 위해 휴대용 기체분석기(Porta Sens II, Analytical Technology, Inc., USA)가 사용되었다. SO₂ 농도는 배기가스 분석기(GreenLine MK2-9.007, Eurotron)를 이용하여 분석하였고, 황화수소 농도 측정에는 검지관(Product number 4HM, Gastec Co., Japan) 이용되었다. DBD 장치에 인가된 고전압은 1000:1 고전압 프로브(PVM-4, North Star Research Corporation, USA)와 디지털 오실로스코프(TDS 3032, Tektronix, USA)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. NO 산화반응

대부분의 배기가스에서 NO_x는 주로 NO로 이루어져 있다. DBD 장치에서 발생된 오존을 오존처리실로 주입하면 모사 배기가스의 NO는 다음 반응에 의해 NO₂로 산화된다.



오존처리실에서는 반응 (1)이외에도 수많은 반응들이 동시에 일어나는데 주요 반응들을 Table 1에 요약하였다. Table 1에서 반응속도상수들은 National Institute for Standards and Technology(NIST) Chemical Reactions Database(Version 2Q98)에서 발췌되었다.

Fig. 2는 상온부터 230℃의 온도범위에서 배기가스에 주입된 오존농도를 변화시키며 측정된 NO와 NO₂의 농도이다. NO가 NO₂로 산화되는 반응은 주로 배기가스에 첨가된 오존의 양에 의존한다. 그림에서 보는 바와 같이 NO 농도는 주입된 오존 농도 증가에 따라 감소되어 NO₂로 전환된다. Table 1의 반응 R₁에 따르면 NO는 오존과 1대 1로 반응한다. 그러

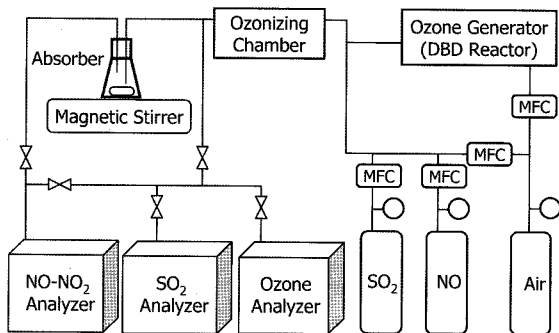


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

Table 1. Main reactions in ozone-nitrogen oxides system

| Reaction | Rate constant | |
|--|--|-----------------|
| $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ | $k_1 = 2.59 \times 10^9 \exp(-3.176/RT)$ L/mol s | R ₁ |
| $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$ | $k_2 = 8.43 \times 10^7 \exp(-4.908/RT)$ L/mol-s | R ₂ |
| $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$ | $k_3 = 3.86 \times 10^8 T^{0.2}$ L/mol-s | R ₃ |
| $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$ | $k_4 = 3.25 \times 10^7 \exp(-2.957/RT)$ L/mol-s | R ₄ |
| $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$ | $k_5 = 1.21 \times 10^{17} \exp(-25.41/RT)$ 1/s | R ₅ |
| $\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow 2\text{NO}_2$ | $k_6 = 1.08 \times 10^{10} \exp(0.219/RT)$ L/mol-s | R ₆ |
| $\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2$ | $k_7 = 3.27 \times 10^9 T^{1.3}$ L/mol-s | R ₇ |
| $\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$ | $k_8 = 3.92 \times 10^9 \exp(0.238/RT)$ L/mol-s | R ₈ |
| $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$ | $k_9 = 4.31 \times 10^{11} \exp(-22.201/RT)$ L/mol-s | R ₉ |
| $\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2$ | $k_{10} = 4.82 \times 10^9 \exp(-4.094/RT)$ L/mol-s | R ₁₀ |
| $\text{O} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}_2$ | $k_{11} = 1.15 \times 10^{11} T^{1.2}$ L/mol-s | R ₁₁ |
| $\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$ | $k_{12} = 1.89 \times 10^7 \exp(1.788/RT)$ L/mol-s | R ₁₂ |

나 일부의 오존은 NO와 반응하기 전에 O₂와 O로 분해되기도 한다. 따라서 주입된 오존 농도가 동일하더라도 높은 온도에서 산화된 NO 양이 작아져 Fig. 2와 같이 더 많은 NO가 남아있게 된다. 반응 R₉와 R₁₀으로부터 오존의 분해 속도가 높은 온도에서 더 빠르다는 것이 쉽게 이해될 수 있다. Table 1에 제시된 반응들을 살펴보면 배기가스 NO_x의 일부는 NO₃와 N₂O₅로 전환될 수 있다. 그러나 반응 R₂는 반응 R₁ 보다 매우 느리며, 반응 R₃에 의해 생성된 N₂O₅는 역반응인 R₅에 의해 NO₂와 NO₃로 분해된다. 그밖에, 생성된 NO₃는 반응 R₄에 의해 NO₂로 환원되기도 한다. 따라서 NO₃나 N₂O₅의 농도는 매우 낮을 수밖에 없다. 선행 연구¹⁴⁾에서 오존을 초기 NO 농도 이하로 주입했을 때 NO₃나 N₂O₅가 생성되지 않음을 푸리에 변환 적외선분광기(FITIR)의 스펙트럼을 통해 확인한 바 있다. Fig. 2에는 Table 1의 반응들을 이용하여 계산된 NO와 NO₂의 농도(solid, dash, dotted lines)가 함께 주어졌다. 이 계산은 Chemical Kinetics Simulator (Version 1.01, International Business Machines Corporation)을 이용하여 수행되었으며, 계산 결과들의 일반적인 경향은 실험

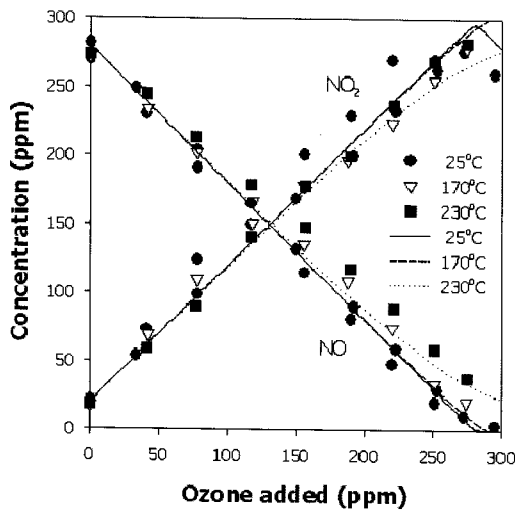
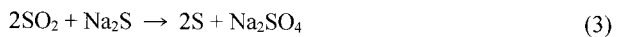
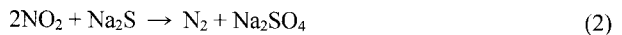


Fig. 2. Dependence of NO oxidation on the amount of ozone added to the exhaust gas.

데이터와 전반적으로 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. Fig. 2의 결과들은 본 연구의 오존주입 방법이 NO를 NO₂로 산화시키는 데 성공적으로 이용될 수 있음을 나타내고 있다.

3.2. NO₂와 SO₂의 흡수 환원

위에서 기술한 바와 같이 모사 배기가스는 NO를 NO₂로 산화시키기 위해 오존처리실에서 1차적으로 처리된 다음 흡수 환원반응기로 유입되었다. 흡수환원반응기의 입구(오존처리실 출구)에서 NO와 NO₂ 각각의 농도는 대략 10과 290 ppm이었다. NO와 달리 SO₂는 오존 주입에 의해 농도가 거의 영향을 받지 않았다. 즉, 오존처리실 입구의 SO₂ 농도가 오존처리실 출구의 농도와 거의 같았는데, 이는 SO₂가 오존과 매우 느리게 반응하여 주입된 오존이 대부분 NC와 반응했기 때문이다. Fig. 3은 흡수환원반응기 출구에서 측정된 NO, NO₂ 그리고 SO₂의 농도를 나타낸다. NO₂와 SO₂의 환원제로 사용된 것은 0.6%(w/w) 황화나트륨 9수화물(Na₂S · 9H₂O)이었다. 오존처리실에서 나온 배기가스가 흡수환원반응기를 통과할 때 NO₂와 SO₂는 다음과 같이 질소와 황으로 환원된다.



반응 (2)와 (3)은 환원제인 Na₂S가 NO₂와 SO₂로부터 4개의 산소원자를 제거시켜 무독성 물질인 황산나트륨으로 전환됨을 나타낸다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 NO, NO₂, SO₂ 농도는 모두 초반부에 낮게 유지되어 반응 (2)와 (3)에 의해 효과적으로 제거되었음을 알 수 있었다. 그러나 약 70 min의 시간이 경과한 후 NO의 농도가 얼마간 급격히 상승하다가 감소하였고, 이때 고농도의 H₂S가 발생되었다. 이 결과는 환원제 용액의 pH 감소, 즉 산성도가 증가하여 일어난 현상으로서 뒤에서 자세히 살펴볼 것이다. 한편 약 110 min의 시간이 경과한 후부터는 NO₂의 농도가 점차 증가하였다. 환원제가 다 소모된 후에는 NO₂가 단순히 물에 용해되어 제거가 일어난다. 따라서 물이 NO₂로 포화됨에 따라 NO₂의 용해가 점차 감소하고 이에 따라 배기가스에서의 NO₂ 농도는 점차 증가하게 된다.

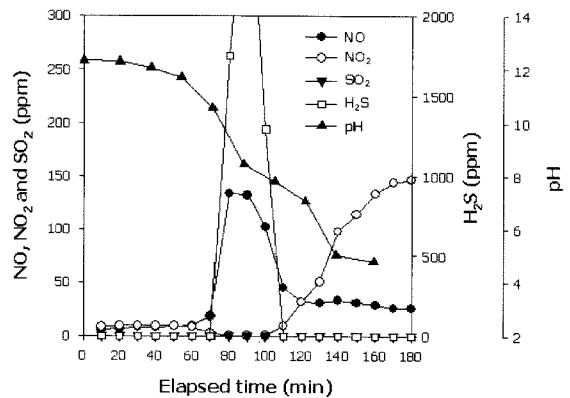
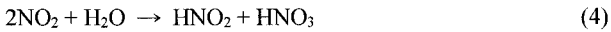
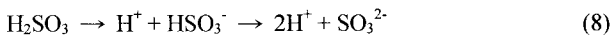


Fig. 3. Variations of NO, NO₂, and SO₂ concentrations at the outlet of the absorber(Na₂S · 9H₂O: 0.6%(w/w)).

환원제 수용액에 남아 있는 Na₂S 양이 충분히 높을 때는 NO₂와 SO₂가 대부분 반응 (2)와 (3)에 의해 질소와 황으로 환원된다. 그러나 환원제가 소모됨에 따라 용액에 녹은 NO₂는 질소로 환원되지 않고 다음과 같이 HNO₂와 HNO₃를 생성한다.



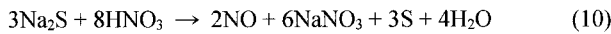
그밖에 다음과 같은 반응들이 수소이온 농도를 가증시킬 수 있다.



위의 반응들을 통해 나온 수소이온이 Na₂S와 반응하여 H₂S를 발생시키게 된다.

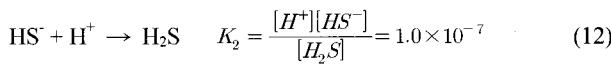
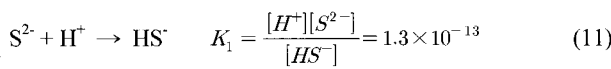


한편 Na₂S와 질산의 반응은 아래와 같이 NO를 생성시킨다.



반응 (4)-(10)은 약 70분의 시간이 경과한 후 NO와 H₂S 농도가 증가한 이유를 설명한다.

황화수소 계의 수용액상 평형은 다음과 같은 단계별 양성자화로 설명될 수 있다.¹⁵⁾



반응 (11)과 (12)로부터 H₂S, HS⁻, S²⁻의 pH에 따른 분율조성이 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\frac{[\text{H}_2\text{S}]}{F} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_2[\text{H}^+] + K_1K_2} \quad (13)$$

$$\frac{[\text{HS}^-]}{F} = \frac{K_2[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_2[\text{H}^+] + K_1K_2} \quad (14)$$

$$\frac{[\text{S}^{2-}]}{F} = \frac{K_1K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_2[\text{H}^+] + K_1K_2} \quad (15)$$

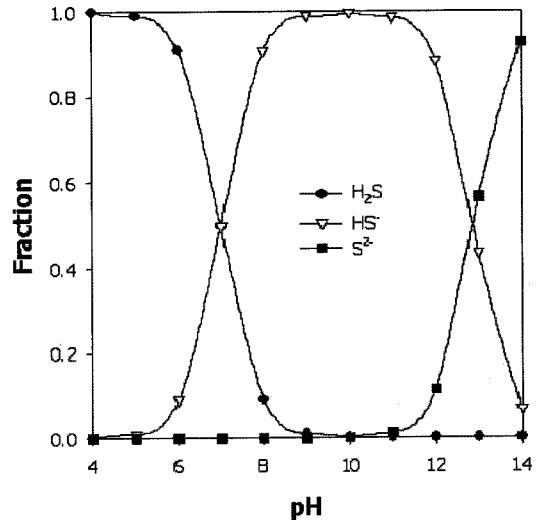


Fig. 4. Fractional compositions of H₂S, HS⁻, and S²⁻ as a function of pH.

여기서 F는 [H₂S] + [HS⁻] + [S²⁻]이다. 식 (13)-(15)에 의해 계산된 각 성분의 분율조성이 pH의 함수로 Fig. 4에 제시되어 있다. 그림과 같이 H₂S는 약 10.0의 pH에서 생성되기 시작하여 pH의 감소에 따라 H₂S 분율이 점차 증가하게 되는데, 5.0 이하의 pH에서는 대부분이 H₂S 형태로 존재하고 반면 10.0 이상의 pH에서는 H₂S 형태가 존재하지 않는다. Fig. 3에서도 pH가 10.0 이하로 떨어지는 시점에 H₂S가 발생하게 된다는 것을 알 수 있었다. Fig. 3에서 약 110 min의 시간이 경과한 후 H₂S 발생이 멈춘 이유는 Na₂S가 모두 소모되어 반응 (9)가 일어날 수 없었기 때문이다. Na₂S가 다 소모되고 나면 환원제 용액이 진한 색에서 맑은 색으로 바뀐다, 이와 같이 pH가 충분히 높게 유지된다면 H₂S가 생성되지 않는다는 것을 Fig. 3과 Fig. 4로부터 명확히 알 수 있다. 이런 맥락에서 H₂S 발생을 방지하기 위해서는 환원제 용액의 pH를 높게 유지하는 것이 매우 중요하다. 배기가스 처리 과정 동안 환원제 용액의 염기성을 원하는 수준으로 유지시킬 수 있는 한 간편한 방법은 환원제와 염기성물질을 함께 사용하는 것이다.

Fig. 5는 H₂S 발생을 방지하기 위해 환원제와 염기성 물질을 함께 사용했을 때의 NO, NO₂ 및 SO₂ 농도를 경과 시간에 대해 도시한 것이다. 환원제(Na₂S · 9H₂O)의 농도는 0.6% (w/w)이었고 NaOH의 농도는 0.3%(w/w)이었다. 예상한 대로 배기가스 처리과정 중에 NO의 농도가 증가하는 현상이 일어나지 않았으며 H₂S 발생도 관찰되지 않았다. 이 결과는 NaOH에 의한 산들의 중화로 인해 pH가 높은 상태로 유지되어 반응 (9)와 (10)이 억제되었기 때문이다. 흡수환원반응기 출구의 SO₂ 농도는 실험시간 동안 0을 유지하였으며(100% 제거), NO_x 제거효율은 95% 수준이었다. 염기성 물질을 환원제와 함께 사용했을 때의 또 다른 장점은 반응 (3)이외에 상당량의 SO₂가 염기에 의해 제거되므로 상대적으로 값이 비싼 환원제 소모량을 절감할 수 있다는 것이다.

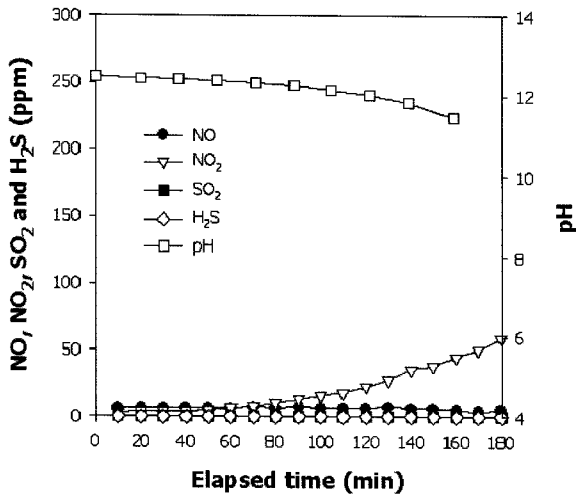


Fig. 5. Variations of NO, NO₂, and SO₂ concentrations at the outlet of the absorber with 0.6%(w/w) Na₂S · 9H₂O plus 0.3%(w/w) NaOH.

Fig. 6과 Fig. 7은 환원제로 아황산나트륨(Na₂SO₃)을 사용하여 얻어진 NO_x 및 SO₂의 동시 제거 결과이다. 아황산나트륨은 Wellman-Lord 공정으로 알려진 상용 재생식 탈황공정의 주요 반응제인데, 아황산나트륨은 NO₂를 N₂로 환원시키는 능력이 있어 오존을 이용하여 NO를 NO₂로 산화시키면 동시 탈황 탈질에 이용될 수 있다. 위에서와 마찬가지로 흡수 환원반응기 입구(오존처리실 출구)의 NO와 NO₂ 농도를 대략 10과 290 ppm으로 조절하였으며, 아황산나트륨의 농도는 0.3-2.4%(w/w) 범위로 변화시켰다. 아황산나트륨에 의한 NO₂와 SO₂ 제거반응은 다음과 같다.

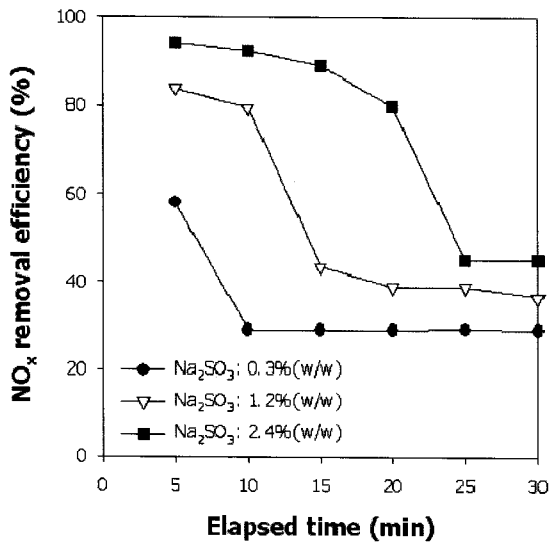
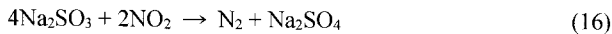


Fig. 6. Effect of sodium sulfite concentration on the removal of NO_x.

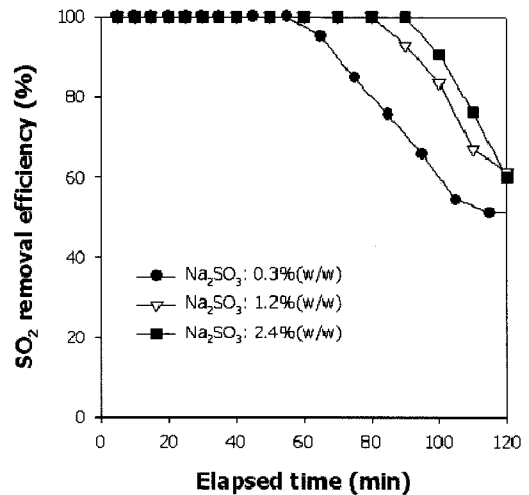


Fig. 7. Effect of sodium sulfite concentration on the removal of SO₂.

황화나트륨 1몰은 2몰의 NO₂ 혹은 SO₂를 제거시킬 수 있으나, 반응 (16) 및 (17)과 같이 아황산나트륨 1몰은 0.5몰의 NO₂ 또는 1몰의 SO₂를 제거시킨다. 따라서 주어진 양의 환원제로 처리할 수 있는 NO₂와 SO₂ 양은 황화나트륨의 경우가 훨씬 많고, 따라서 높은 제거효율을 유지하는 시간도 황화나트륨의 경우가 더 길다. Fig. 6과 Fig. 7에서 알 수 있듯이 아황산나트륨을 환원제로 사용했을 때 초기에는 높은 NO_x 제거효율 및 SO₂ 제거효율을 보이나 환원제가 매우 빠르게 소모되어 제거효율이 급격히 저하된다. 아황산나트륨의 농도를 2.4%(w/w)까지 증가시켜도 NO_x 및 SO₂ 제거효율 측면에서 만족할 만한 결과를 얻지 못하였다. 결론적으로 동시 탈황 탈질을 위한 환원제로 아황산나트륨보다 황화나트륨이 더 효과적이다.

4. 결론

유전체장벽방전을 이용하여 생성된 오존을 주입하여 배기가스를 1차 처리한 후 흡수환원반응기에 통과시켜 NO_x와 SO₂를 동시에 처리하는 2단계 공정이 제시되었다. NO_x의 주성분인 NO는 오존에 의해 빠르게 NO₂로 산화될 수 있었으며, 다음 단계에서 환원제에 의해 쉽게 N₂로 환원되었다. 환원제로 사용된 황화나트륨과 아황산나트륨은 SO₂도 효과적으로 제거시킬 수 있었다. 황화나트륨을 환원제로 사용하여 얻어진 NO_x 제거효율은 95% 내외였으며 SO₂ 제거효율은 100%였다. 황화나트륨에서 발생하는 H₂S 문제는 환원제 용액의 pH를 높게 유지시킴으로써 해결할 수 있었는데, pH 조절을 위해 수산화나트륨을 사용했을 때 H₂S가 발생되지 않음을 확인하였다. 아황산나트륨을 환원제로 사용한 경우 환원제 소모속도가 너무 빨라 높은 제거효율이 유지되는 시간이 너무 짧았다. 따라서 본 연구에서 제시된 2단계 공정을 위해서는 환원제용액 제조에 황화나트륨과 강염기성 물질을 혼합사용하는 것이 바람직한 것으로 판단되

며, 본 연구의 공정이 단순하고 탈황 탈질 효율이 매우 높은 장점이 있으므로 각종 배기가스 처리에 적용될 수 있을 것으로 전망된다.

사 사

본 연구는 2004년도 한국학술진흥재단의 지원에 의해 연구되었음 (KRF-2004-041-D0183).

참고문헌

1. Takashina, T., Honjo, S., Ukawa, N., and Iwashita, K., "Effect of ammonium concentration on SO₂ absorption in a wet limestone gypsum FGD process," *J. Chem. Eng. Japan*, **35**, 197~204(2002).
2. Wark, K., Warner, C. F., and Davis, W. T., *Air pollution: its origin and control*, Addison-Wesley, Inc.(1999).
3. Cooper, C. D. and Alley, F. C. *Air pollution control*, Waveland Press, Inc.(1994).
4. Mok, Y. S., Dors, M., and Mizeraczyk, J., "Effect of reaction temperature on NO_x removal and formation of ammonium nitrate in nonthermal plasma process combined with selective catalytic reduction," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **32**, 799~807(2004).
5. Koebel, M., Elsener, M., and Madia, G., "Reaction pathways in the selective catalytic reduction process with NO and NO₂ at low temperatures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 52~59(2001).
6. Huang, L., Hari, T., Nakajyo, K., Ozawa, S., and Matsuda, H., "Reduction of NO by CO in a pulsed corona reactor incorporated with CuO catalyst," *J. Chem. Eng. Japan*, **34**, 1012~1016(2001).
7. Mok, Y. S., "Oxidation of NO to NO₂ using the ozonization method to improvement of selective catalytic reduction," *J. Chem. Eng. Japan*, **37**, 1337~1344(2004).
8. Kawamura, K. and Shui, V. H., "Pilot plant experience in electron-beam treatment of iron-ore sintering flue gas and its application to coal boiler," *Radiat. Phys. Chem.*, **24**, 117~127(1984).
9. Tsuji, K. and Shiraishi, I., "Combined desulfurization, denitrification and reduction of air toxics using activated coke," *Fuel*, **76**, 549~553(1997).
10. Shimizu, T., Asazuma, J., Shinkai, M., Matsunaga, S., Yamagiwa, K., and Fujiwara, N., "Simultaneous reduction of NO_x, N₂O, SO₂ emissions from a fluidized bed coal combustor using alternative bed material," *J. Chem. Eng. Japan*, **36**, 782~787(2003).
11. Lee, Y. H., Jung, W. S., Choi, Y. R., Oh, J. S., Jang, S. D., Son, Y. G., Cho, M. H., Namkung, W., Koh, D. J., Mok, Y. S., and Chung, J. W., "Application of pulsed corona induced plasma chemical process to an industrial incinerator," *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 2563~2567(2003).
12. Yamamoto, T., Okubo, M., Nakao, T., and Hayakawa, K., "Simultaneous removal of NO_x, SO₂, and CO₂ at elevated temperature using a plasma-chemical hybrid process," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **38**, 1168~1173(2002).
13. Kogelschatz, U., "Dielectric barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications," *Plasma Chem. Plasma Proc.*, **23**, 1~46(2003).
14. Mok, Y. S., Lee, H. Dors, M., and Mizeraczyk, J., "Improvement in selective catalytic reduction of nitrogen oxides using dielectric barrier discharge," *Chem. Eng. J.*, **110**, 79~85(2005).
15. Margolis, E. J., *Chemical principles in calculations of ionic equilibria*, 1st ed., The Macmillan Company, New York(1966).