

습식-펄스방전 복합시스템의 황산화물 및 질소산화물 제거성능 특성

박 현 진¹⁾ · 이 환 영¹⁾ · 박 문 례¹⁾ · 노 학 재^{1)*} · 유 정 구¹⁾ · 한 방 우²⁾ · 홍 기 정²⁾

¹⁾㈜벨이앤씨 기술연구소, ²⁾한국기계연구원 환경기계시스템연구실

(2019년 3월 4일 투고, 2019년 3월 15일 수정, 2019년 3월 26일 게재확정)

SO_x and NO_x removal performance by a wet-pulse discharge complex system

Hyunjin Park¹⁾ · Whanyoung Lee¹⁾ · Munlye Park¹⁾ · Hakjae Noh^{1)*} · Junggu You¹⁾ ·
Bangwoo Han²⁾ · Keejung Hong²⁾

¹⁾R&D Department, Belle&C Co., Ltd., Seoul, Korea

²⁾Environmental and Energy System Research Division, Korea Institute of Machinery & Materials, Daejeon, Korea

(Received 4 Mar 2019; Revised 15 Mar 2019; Accepted 26 Mar 2019)

Abstract

Current desulfurization and denitrification technologies have reached a considerable level in terms of reduction efficiency. However, when compared with the simultaneous reduction technology, the individual reduction technologies have issues such as economic disadvantages due to the difficulty to scale-up apparatus, secondary pollution from wastewater/waste during the treatment process, requirement of large facilities for post-treatment, and increased installation costs. Therefore, it is necessary to enable practical application of simultaneous SO_x and NO_x treatment technologies to remove two or more contaminants in one process.

The present study analyzes a technology capable of maintaining simultaneous treatment of SO_x and NO_x even at low temperatures due to the electrochemically generated strong oxidation of the wet-pulse complex system. This system also reduces unreacted residual gas and secondary products through the wet scrubbing process. It addresses common problems of the existing fuel gas treatment methods such as SDR, SCR, and activated carbon adsorption (i.e., low treatment efficiency, expensive maintenance cost, large installation area, and energy loss).

Experiments were performed with varying variables such as pulse voltage, reaction temperature, chemicals and additives ratios, liquid/gas ratio, structure of the aeration cleaning nozzle, and gas inlet concentration. The performance of individual and complex processes using the wet-pulse discharge reaction were analyzed and compared.

Keywords: Desulfurization, Denitrification, Precursor, Pulse plasma, Wet-scrubber, Low-back pressure nozzle

* Corresponding author.
Tel : +82-(0)2-362-3600
E-mail : nhj@bellenc.co.kr

1. 서론

대기오염물질들 중 대부분을 차지하는 것은 황산화물(SOx), 질소산화물(NOx), 일산화탄소(CO), 분진(TSP), 휘발성유기화합물(VOCs) 등이며, 특히 SOx, NOx와 같은 산성가스들은 현재 대기오염제어에 있어 가장 중요한 제거 대상물질로 인식되고 있으며, 직접적으로 자극성가스, 부식성가스로 작용 할 뿐만 아니라 산성비(Acid rain)와 2차 광화학 스모그의 전구물질로 작용하는 유독성 대기오염물질이다. (Tu & Chang, 1987)

전 세계적으로 환경문제가 각국의 주요 관심사로 대두되면서 각종 대기오염물질들에 대한 규제도 점점 강화되고 있으며, 각종 산업체와 중·소형 소각로에서 배출되는 유해 배가스에는 SOx, NOx, HCl, VOCs 등 다양한 종류의 대기오염물질이 함유되어 있어 단일설비나 단일기술로는 이들을 효과적으로 제어하기 어려운 상황이다. (Walker et al., 1992; Tseng et al., 1992; Stouffer et al., 1992)

황산화물의 단일처리 기술로는 저유황 연료탈황, 연소 전 연료탈황 및 배연탈황 기술로 크게 나눌 수 있는데, 그중 배연탈황 기술이 가장 많이 개발되었고 신뢰도가 높으며 보수성 및 운전의 안전성 등 장점이 있으나, 다량의 폐수를 방출하여 추가적인 폐수처리 설비가 필요하고 장치 내 스케일 형성, 부식성, 그리고 투자비나 운전유지비가 많이 소요되는 단점이 있다.

질소산화물의 경우는 습식법과 건식법으로 구분되는데 건식법 중 선택적촉매환원법(SCR, selective catalytic reduction)이 가장 많이 사용되고 있으며, 운전 및 보수가 용이하고 2차 공해를 유발시키지 않는 장점이 있으나, SCR 촉매는 300 ~ 350℃ 범위의 온도에서 NOx를 N₂로 환원시키는데 매우 효과적이지만 NOx의 전환효율은 온도가 감소함에 따라 크게 감소하며, 이에 따라 배가스 온도가 변화하는 다양한 상황에서는 적절히 대응하지 못하게 되는 것이 SCR 공정의 큰 문제점으로 지적되고 있다. 또한 배출가스 중의 SOx 및 분진에 의한 촉매의 피독성으로 처리효율이 감소하고, 주기적인 촉매 교체에 따른 유지관리비가 발생하여 비용적인 단점이 발생한다. (Chang et al., 1988; Lin & Chang, 1988; Liu et al., 1988; Chang & Liu, 1990)

따라서 최근에는 설비의 한 단위에서 SOx, NOx를 동시에 제거하기 위한 연구가 진행되고 있다.

SOx와 NOx의 동시제거기술이 소각로 및 발전소에 적용되기 위해서는 제거율이 90% 정도 되고, 현재 상업적으로 이용되고 있는 SOx 제거를 위한 습식석회석 공정과 NOx 제거를 위한 SCR 공정을 합친 것보다 투자비나 운전비가 적게 들어가야만 한다. 또한 생성되는 부산물이나 폐기물들이 처리장에서 처리규정에 맞게 처리될 수 있도록 유해성이 없어야만 한다. (Chang & Rochelle, 1982; Weast, 1987; Chang & Lee, 1992) 이러한 문제점들을 극복하기 위한 대안으로 저온 플라즈마 공정, 전자빔조사 공정, 흡착공정과 같이 SOx와 NOx를 동시에 제거시키기 위한 다양한 시도들이 있어 왔으나 극히 일부의 실 적용 사례들만이 보고되어 있다. (Kawamura & Shui, 1984; Tsuji & Shiraishi, 1997; Shimizu et al., 2003; Lee et al., 2003)

화석연료의 연소 시 발생하는 대부분의 배가스에서 질소산화물의 구성성분은 NO와 NO₂이며, 이중 NO가 NOx의 대부분을 차지한다. 물에서 극히 낮은 용해도를 나타내는 NO와 달리 NO₂는 용해도가 매우 높아 NO가 NO₂로 산화되면서 습식법에 의해 쉽게 처리될 수 있다. 배가스로부터 NOx를 제거할 때 가장 바람직한 방법은 NOx를 N₂로 환원시키는 것이며, 그 방법 중 하나는 환원제를 이용하는 것이다. (Yamamoto et al., 2002) 이러한 방법을 이용하기 위해서는 배가스의 NO가 환원제 용액과 접촉하기 전에 먼저 NO₂로 산화되어야 하며, NO를 기상에서 효과적으로 산화시킬 수 있는 방법은 펄스 플라즈마 방전과 오존(O₃)산화 방식이 있다.

선행연구에서 펄스전기방전을 이용한 탈황/탈질을 진행하며 연소 배출가스 대부분을 차지하는 일산화질소(NO)의 제거 및 전환을 유도하였으나, 플라즈마의 역할은 NO의 일부를 NO₂로 산화시키는 것이며, 변환된 2차생성물의 처리를 위해서는 추가적인 습식세정방식이 복합적으로 구성되어야 효과적임을 알 수 있었다. 따라서 펄스방전과 습식세정방식의 결합은 매우 효과적인 NOx 제거와 동시에 SOx를 처리할 수 있는 기술이 될 수 있다.

본 연구의 차별성으로는 펄스플라즈마 공정 외 습식세정기술의 복합 시스템화를 통해 상대적으로 낮은 온도에서 운전이 가능하고, 미반응 오염물질들



Fig. 1. Shape and overall configuration of the experimental apparatus.

최소화함으로써 황산화물, 질소산화물을 동시 제거하는 것이다. 또한 고효율 저배압의 폭기세정노즐이 조합된 습식세정기술을 통해 NO가 전환된 2차생성물 NO₂와 미반응 잔류가스 SO₂ 또는 첨가제 NH₃ 등의 최종 처리가 가능하다.

본 연구를 위해 고전압 전원공급장치(Power supply)는 펄스 플라즈마방전을 위해 사용되었으며, 특수 제작된 폭기세정노즐은 일반 충전식세정탑에 사용되는 충전재(Packing)를 대체하기 위해 습식반응시스템에 적용되었다. 또한 습식반응시스템에서 황화나트륨(Na₂S)이 환원제로 사용되었으며, 황화나트륨은 NO_x 뿐만 아니라 SO₂도 제거시킬 수 있으므로 배가스의 동시 탈황/탈질이 가능하다. 황화나트륨은

배가스 처리과정 중에 황화수소(H₂S)를 발생시킬 수 있으므로 황화수소 생성을 방지하기 위하여 수산화나트륨(NaOH)과 같은 염기성물질이 함께 사용되었으며, 본 연구에서 제시된 실험공정의 황산화물 및 질소산화물 제거 성능은 실험용 모사가스를 이용하여 평가되었다.

2. 연구 방법

2.1 실험장치

그림 1은 본 연구에 사용된 실험장치이며, 구성은 모사가스 주입부, 전처리부(ESP), 펄스방전부(Pulse-

Table 1. Specifications of the pulse discharge system.

Unit	Specification	
Capacity	600 Nm ³ /hr (=10 Nm ³ /min)	
Unit size	W 1,350 mm × D 725 mm × H 3,000 mm	
Type	Vertical	
Material	STS304	
Reaction chamber	Diameter	∅110 mm
	Height	1,200 mm
	Quantity	24
	Type	Wire-pleated
	Electrode	Tungsten wire (∅0.5 mm, 24 ea)
	Water film hole size	∅0.5 mm × 100 ea
	Pulse voltage	37 kV
Power supply	Pulse rising time	100 ns
	Frequency	300 pps

discharge), 습식세정부(Wet-scrubber), 송풍기(I.D FAN)로 나뉘어진다.

처리용량 600 Nm³/hr의 본 실험장치는 크게 펄스방전부와 습식세정부 2가지 시스템으로 구성되며, 1차 반응인 펄스플라즈마는 전기적 산화/분해를 통해 SO_x, NO_x를 저감하고 2차 반응인 습식세정은 약/액세정을 통해 1차 반응의 미반응물질(SO₂, NH₃ slip)과 2차생성물(NO₂) 등을 최종 처리하는 구조이다.

표 1은 펄스방전시스템의 제원을 나타낸 것이다. 펄스방전부는 절곡형상(Pleated type)의 반응존 내부에 고전압(High voltage)을 인가하여 발생하는 플라즈마 반응에 의해 OH-radical 및 O₃이 생성되어 유해가스를 처리하는 원리이다. 방전부 형상은 원형(Cylinder type) 구조의 특성인 “저풍량”과 판형(Plate type) 구조의 특성인 “저효율”이라는 단점을 최대한 보완하고, 최소한의 미반응존(Dead zone)을 유지할

수 있는 절곡형 반응기를 적용하였다.

반응존은 그림 2와 같이 1열당 8개의 Chamber(∅ 110 mm)로 체류시간 등을 고려하여 총 3열로 구성되어 있으며, 펄스방전을 위한 전극은 고온 조건에서도 안정적으로 운전이 가능한 텅스텐 와이어(∅ 0.5 mm × H 1,200 mm × 24 ea)를 적용하였다. 반응존 내부에는 수막을 형성하기 위해 친수성 표면처리(Nano TiO₂ coating)를 하였으며, Chamber 1개당 ∅5 mm × 12 ea의 수막용 홀(Hole)을 구성하여 수막이 전체적으로 균일하게 형성되도록 하였다. 또한 펄스 반응존 이후 추가 오존존을 구성하여 가스의 체류시간 증대 및 미반응 물질의 오존 산화처리를 유도하였다. 반응기 내부의 수막형성은 유입 배가스에 함유된 분진과 같은 입자상물질이 반응존 내부에 축적되어 펄스반응 시 효율저하, 불안정 인가전압 등의 문제점을 방지하고 장치의 효율적인 유지

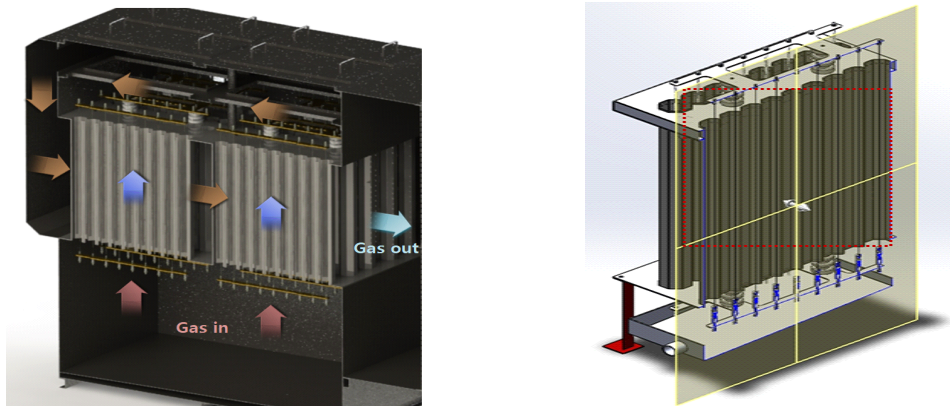


Fig. 2. Configuration and internal structure of the pulse discharge system.

Table 2. Specifications of the wet reaction system.

Unit	Specification
Capacity	600 Nm ³ /hr (=10 Nm ³ /min)
Unit size	W 2,300 mm × D 610 mm × H 2,150 mm
Type	Vertical
Material	STS304 / SS400
Nozzle	Full cone spray nozzle & Aeration nozzle
Circulating pump	50 & 100 L/min
Water injection flow meter	10 ~ 50 L/min
Pressure drop	< 200 mmAq

관리를 위해 적용되었다.

표 2는 습식반응시스템의 제원을 나타낸 것이다. 습식세정부는 1차 펄스방전부의 미반응물질 및 2차 생성물을 최종 제거하는 목적으로 활용되며, 그림 3과 같이 총 4종류(1차 세정부, 2차 폭기부, 3차 세정부, 4차 세정부)의 처리부로 구성되어 있다.

1, 3차 세정부는 스프레이 노즐을 통해 분사되는 세정수와 가스의 기/액 접촉 반응으로 유해가스 처리되는 구조이며, 2차 세정부는 최적 구조로 설계된 폭기세정노즐의 난류성 기/액 접촉 유도과 상부 반사판의 관성충돌을 통해 접촉반응 범위를 극대화한다. 최종 4차 세정부는 별도의 약/액 저장탱크를 구성하여 반응약품 변경에 의한 복합가스 처리가 가능하다.

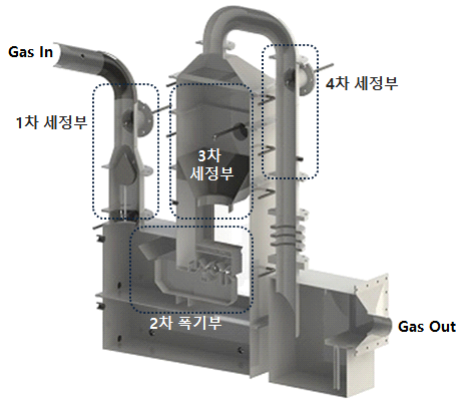


Fig. 3. Configuration and internal structure of the wet reaction system.

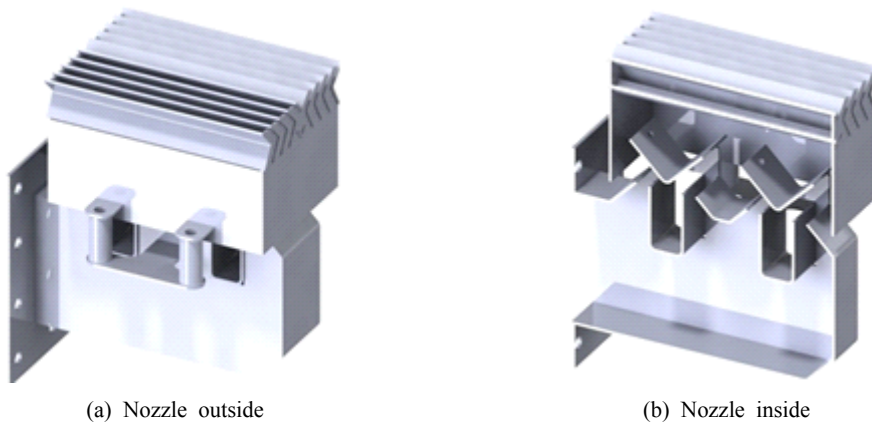


Fig. 4. Shape and structure of the aeration cleaning nozzle for the wet reaction system.

특히 2차 세정부에 설치된 폭기세정노즐은 그림 4와 같이 저배압/고효율 접촉유로방식 구조로 설계되어 기존 스크리버의 세정능력 한계를 극복하고, 압력손실이 낮아 전력비용의 최소화가 가능하다. 또한 충전식세정탑에서 기/액 접촉 반응을 유도하기 위해 사용되는 충전재(Packing)의 대체가 가능하여 유지관리 및 교체비용 측면에서 경쟁력이 높은 편이다.

2.2 실험방법

본 실험은 배가스에 포함된 황산화물, 질소산화물 및 2차생성물 제거에 관한 실험으로 습식-펄스방전 복합시스템에 대한 제거성능을 확인하기 위해 그림 5와 같은 실험장치를 구성하여 600 Nm³/hr 용량의 Lab-scale 규모로 실험이 진행되었다.

펄스방전시스템의 성능테스트를 위해 처리용량 600 Nm³/hr 조건에서 반응온도 및 첨가제(C₃H₆/NH₃) 물비에 따른 NO, SO₂의 제거효율 특성을 확인하였다. 펄스방전시스템 적용 전원공급장치의 매칭에 따라 펄스전압 37 kV를 인가하였으며, 측정은 디지털 오실로스코프(TDS 2022C, Tektronix, USA)와 고전압 프로브(PVM-1, North Star, USA)를 이용하여 인가전압(kV), 소모전류(A), 펄스반복률(PPS) 등을 확인하였다. 습식반응시스템은 1차 펄스방전 후 2차생성물, 미반응물질 등을 최종 제거하기 위하여 약품물비, 반응온도, 액기비 등의 조건을 통해 성능테스트를 진행하였으며, 1차 펄스방전에 의한 탈황 테스트

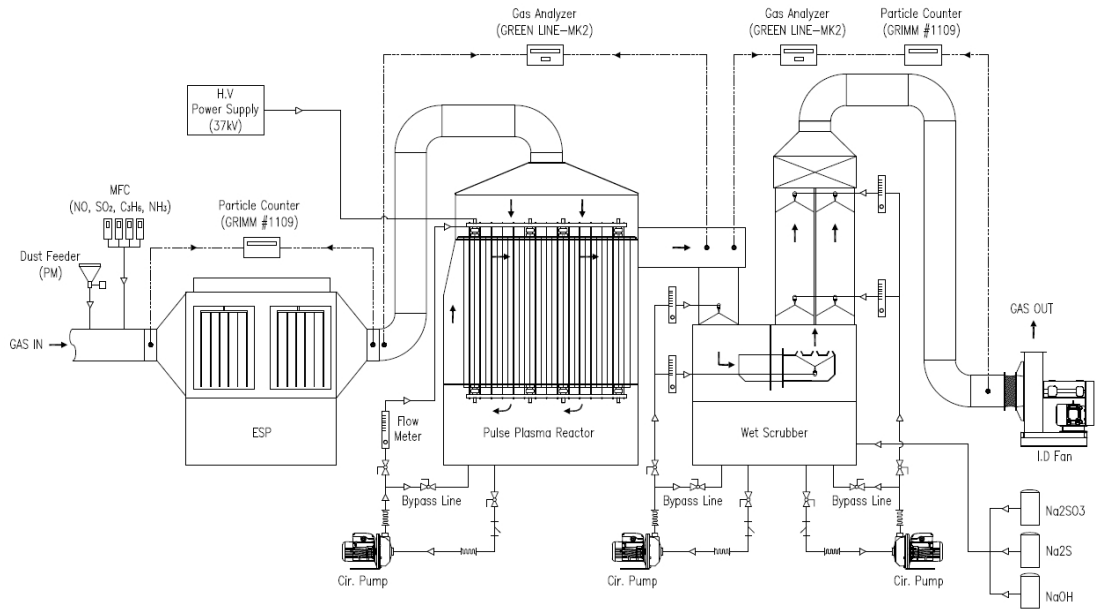


Fig. 5. Schematic diagram of the experimental apparatus.

시 적용된 첨가제(NH₃ Slip)의 최종 제거를 위해 습식반응시스템에서 약품세정반응을 진행하였다. 또한 습식반응시스템 폭기세정반응 시 반응기 내부 압력손실을 확인하기 위하여 U-manometer를 설치하여 반응온도, 액기비, 처리유량에 따른 차압을 측정하였다.

실험에 사용된 각 모사가스의 공급은 정량주입을 위해 질량조절유량계(VIC-D200, Digital MFC, MFC KOREA)를 사용하였으며, 가스 농도의 측정은 연소가스분석기(Green line-MK2)를 사용하여 각 반응기

전, 후단의 농도비교를 통해 탈황, 탈질 및 NH₃ slip에 대한 가스 제거효율을 산출하였다. 가스의 제거 효율 계산식은 다음과 같다.

$$\eta = \left(\frac{C_{inlet} - C_{outlet}}{C_{inlet}} \right) \times 100 \quad (1)$$

여기서 η 는 제거효율(%), C_{inlet} 은 입구농도(ppm), C_{outlet} 은 출구농도(ppm)를 나타내며, 아래 표 3은 본 연구를 위한 실험조건을 나타낸 것이다.

Table 3. Experimental conditions.

Conditions	Value
Test unit	Wet-pulse plasma reactor
Capacity	600 Nm ³ /hr (=10 Nm ³ /min)
Operating temp.	Room temp. / 100°C
NO inlet conc.	150 ppm
SO ₂ inlet conc.	500 ppm
NH ₃ inlet conc.	100 / 500 ppm
Pulse voltage	0 / 37 kV
NO : C ₃ H ₆ ratio	0 / 3.6
SO ₂ : NH ₃ ratio	1.0 / 2.0
NO ₂ : Na ₂ S molar ratio	0.5 / 3.0 / 5.0
L/G ratio	0 / 2.0 L/m ³

3. 결과 및 고찰

3.1 폭기세정노즐의 유동해석 결과

실험에 앞서 습식반응시스템 적용 폭기세정노즐 구조에 따른 성능특성을 확인하기 위하여 유동해석을 진행하였다. 2종류의 노즐샘플을 제작하여 해석을 진행하였으며, 결과 값이 우수한 샘플을 적용하여 본 연구를 수행하였다. 노즐 구조에 따른 미세기포 생성영역이 넓고 그 양이 많을 때 세정시스템의 정화능력이 향상되며, 에너지효율 측면에서 압력손실이 작을수록 유리하다. 수치해석은 ANSYS Fluent 프로그램을 통해 진행하였으며, 3차원 물-공기 유동

해석을 위하여 Eulerian Multiphase 해석기법을 사용하였다.

그림 6은 습식반응시스템의 폭기세정노즐 샘플별 구조 및 형상을 나타내며, 각각 입구로 유입된 공기는 노즐에 의하여 공기제트가 형성되고, 공기제트는 V형상의 구조물에 의해 두 방향의 유로로 분기된다. 공기제트는 물층과 접촉하여 미세기포를 발생시키며, B type의 경우 노즐 사이의 수로를 추가로 설치하여 물-공기가 접촉하는 면적을 증가시켜 더 많은 미세기포가 생성되도록 하였다.

그림 7은 폭기세정노즐 B type의 가동 초기 공기-물에 대한 유동 현상을 보여준다. 하부에서 상부 방

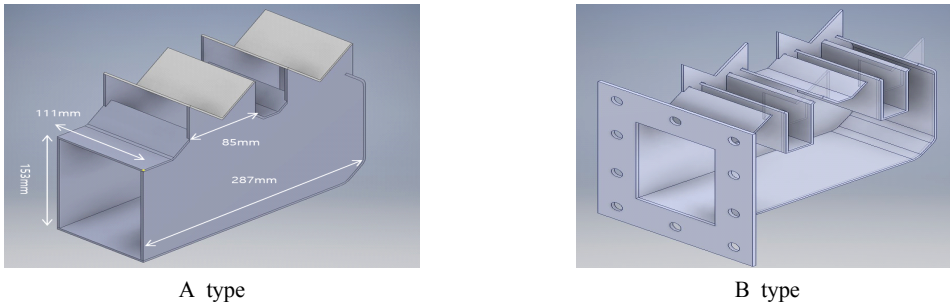


Fig. 6. Sample shape and structure of the aeration cleaning nozzle.

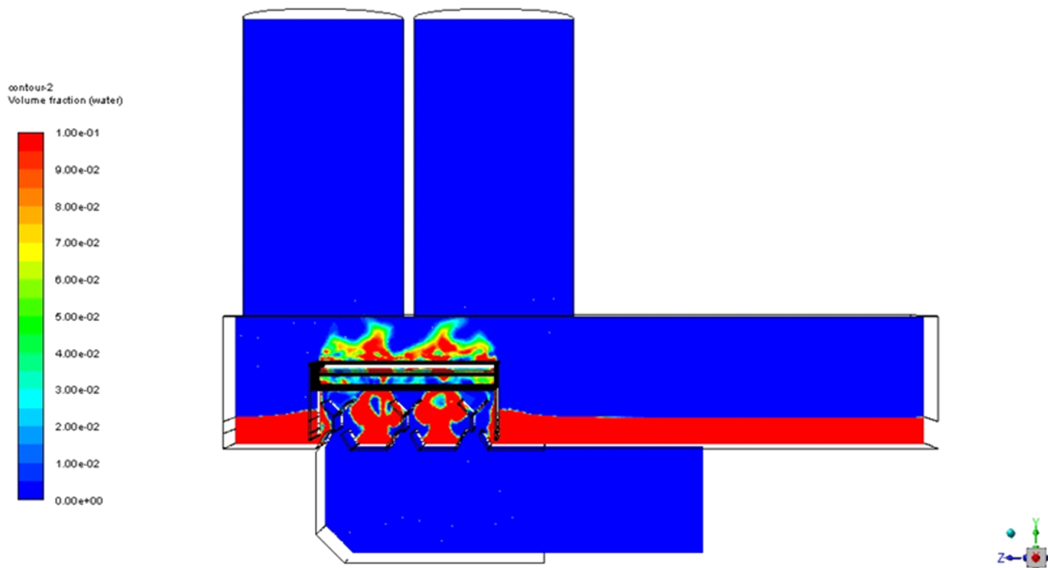


Fig. 7. Distribution of bubble fraction of the aeration cleaning nozzle.

Table 4. Flow analysis results of the aeration cleaning nozzle.

Nozzle type	Result		
	Pressure drop (Pa)	Average bubble fraction	Bubble fraction Standard deviation
#A	1,063	0.343	0.4313
#B	317	0.6449	0.3042

향의 공기흐름 영향으로 노즐 근처 물이 상승하게 되며, 노즐 및 반사판의 접촉으로 공기제트가 형성되어 기포형성 및 상부 방향으로 확산되는 현상을 확인할 수 있다. 가동 후 일정시간이 지나면서 노즐 부 내 수위가 약 47 mm로 유지되며, 입/출구 사이 압력차는 317 Pa, 노즐 입구에서 출구까지 공간 3.0 ~ 3.5초 동안 공간-시간 평균기포율은 0.6449, 표준편차는 0.3042의 결과를 나타내었다.

표 4는 폭기세정노즐 샘플 A, B type에 대한 유동 해석 결과이다. A type의 경우 넓은 노즐면적으로 인해 공기속도가 낮아 기포가 적게 형성되며, 따라서 물의 평균기포율이 낮고 표준편차가 높은 결과를 보였다. 반면 B type은 좁은 노즐면적으로 공기속도가 높아 기포가 많이 형성되며, 따라서 평균기포율이 높음과 동시에 노즐 내 수위도 적절하여 압

력손실이 낮은 결과를 나타내었다. 따라서 본 연구는 B type의 폭기세정노즐을 적용하여 습식반응시스템의 성능특성을 확인하였다.

3.2 습식-펄스방전 복합시스템의 탈황 & 탈질성능 특성

플라즈마반응 조건에서 황산화물 및 질소산화물은 연소 배가스의 O₂, H₂O, N₂ 등의 성분들로부터 생성된 O, OH, HO₂, O₃ 등의 다양한 원자 및 라디칼 이온과의 화학반응에 의해 제거되는 원리이지만 높은 처리효율을 위해서는 많은 전력이 소모되기 때문에 인위적으로 C₃H₆, NH₃ 등의 첨가제를 이용하여 반응을 촉진시키고, 또한 미반응물질 또는 2차 생성물의 최종 제거를 위하여 습식세정기술을 조합한 복합처리방식을 진행함에 따라 다음과 같은 결

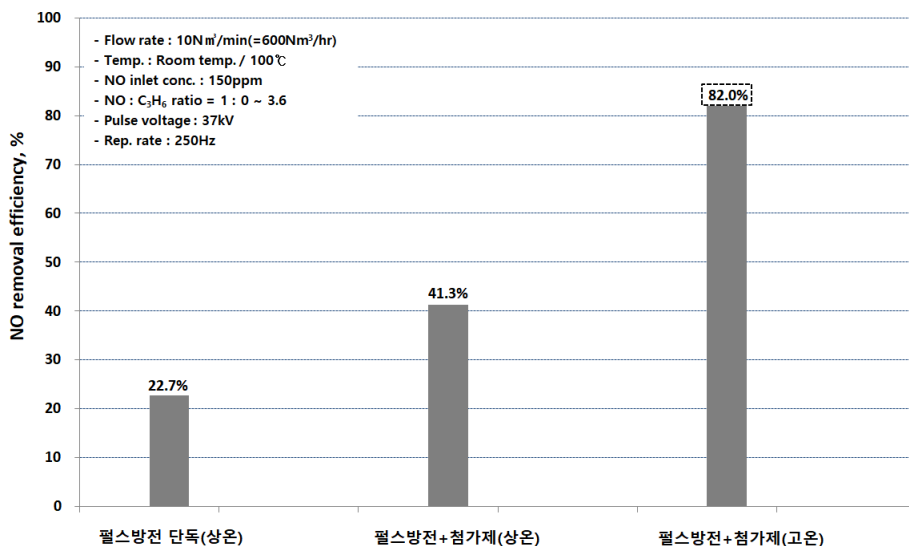


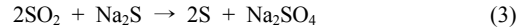
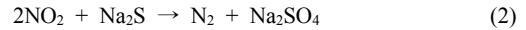
Fig. 8. NO removal performance of the pulse reaction system according to reaction temperature and additive conditions.

과들을 도출하였다.

그림 8은 펄스 인가전압 37 kV, 상온 및 고온(100 °C), 첨가제(C₃H₆) 반응 조건에서 펄스방전시스템의 NO 제거성능 특성을 나타내고 있다. NO의 초기농도 150 ppm 조건에서 다음과 같은 조건변수(1. 펄스단독(상온), 2. 펄스+첨가제(상온), 3. 펄스+첨가제(고온))를 통해 제거성능을 확인 한 결과, 동일 인가전압 조건에서 상온 대비 고온반응에서 제거효율이 높았으며, 또한 고온반응 조건 첨가제(C₃H₆) 적용 시 가장 높은 탈질성능(82%)을 나타내었다. 이러한 결과는 플라즈마 반응에 의해 NO가스가 NO₂로 전환되면서 고온조건 또는 첨가제에 의해 더욱 활발한 산화/전환 반응이 일어난 것으로 판단된다. 첨가제의 주입 비율은 기초테스트 결과를 반영하여 NO 가스농도 대비 1:3.6으로 설정하였으며, 그 이상의 주입량은 탈질성능에 큰 영향이 없음을 확인하였다.

그림 9는 위 결과 값을 토대로 펄스방전에 의해 전환된 NO₂ 및 잔류 NO가스의 최종 처리를 위해 습식반응시스템에서 진행한 약품세정반응 결과이다. NO 입구농도 150 ppm 기준 1차 펄스방전에 의해 전환된 NO₂ 가스농도는 약 100 ppm, 미반응에 의한 잔류 NO 가스농도는 약 30 ppm으로서 본 습식반응시스템에서 약품세정반응에 의해 처리되어야

할 물질의 입구농도를 나타낸다. 보통 NO₂ 및 SO₂는 환원제 황화나트륨(Na₂S)과 반응하여 다음과 같이 질소와 황으로 환원된다.



반응 (2)와 (3)은 환원제인 황화나트륨(Na₂S)과 반응하여 일반적으로 알려져 있는 무독성 물질인 황산나트륨(Na₂SO₄)으로 전환되며, 습식세정방식을 이용한 위와 같은 반응에서 황화수소(H₂S)가 발생할 수 있으므로 2차 오염물질 및 악취유발을 방지하기 위하여 수산화나트륨(NaOH)을 사용하여 진행하였다. 동일 조건의 펄스방전 기준 습식세정의 액기비는 2.0 L/m³, NO₂ 대비 환원제 Na₂S의 몰비 1 : 0.5~5.0을 적용하여 실험을 진행한 결과, 환원제의 주입량이 증가할수록 처리성능이 증가함을 확인할 수 있었으며, NO와 NO₂ 가스 모두 최대 90% 이상의 제거효율을 나타내었다. 황화나트륨 1몰은 2몰의 NO₂ 또는 SO₂를 제거시킬 수 있으나, 반응 (4) 및 (5)와 같이 아황산나트륨(Na₂SO₃) 1몰은 0.5몰의 NO₂ 또는 1몰의 SO₂를 제거시킨다. 따라서 본 실험에서는 아황산나트륨 대비 주어진 양의 환원제로 보다 많은 양의 NO₂와 SO₂

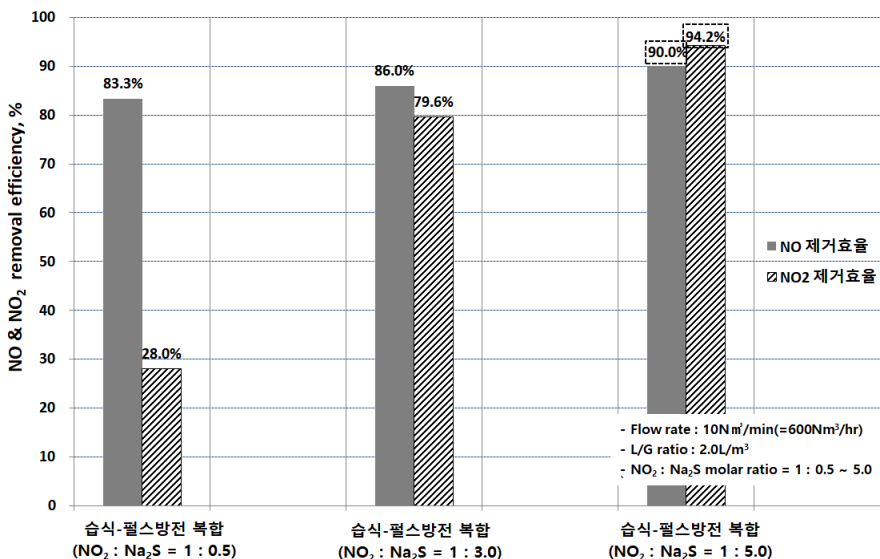


Fig. 9. NO removal performance of the wet-pulse complex system according to reducing agent molar ratio.

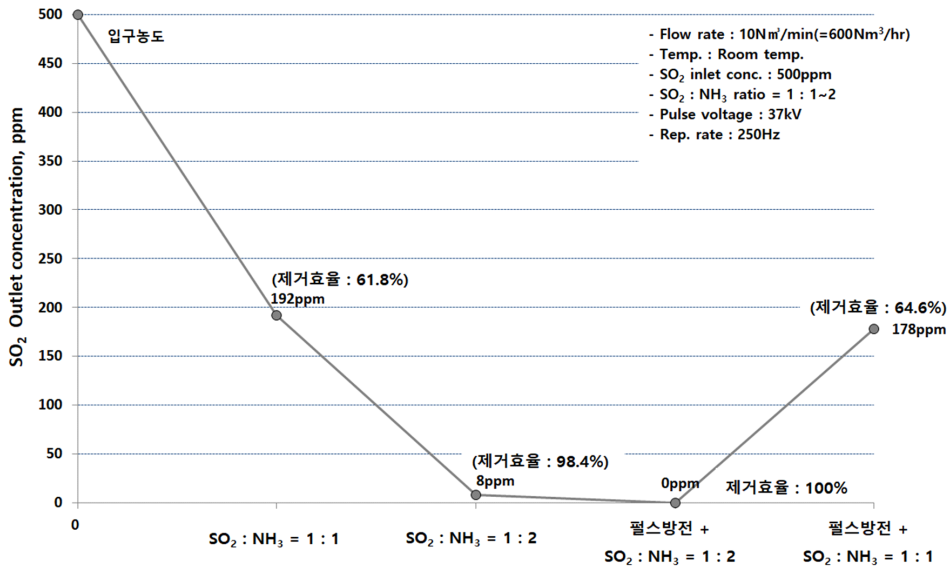


Fig. 10. Changes in SO₂ outlet concentration in the pulse reaction system according to additive(NH₃) ratio.

를 처리하고 성능을 오래 유지할 수 있는 황화나트륨이 동시 탈황, 탈질에 효과적임을 알 수 있었다.

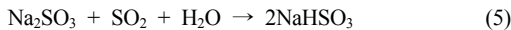


그림 10은 펄스방전시스템에서 인가전압 및 첨가제(NH₃) 비율에 따른 탈황성능 결과이다. 기초테스트 결과 반응온도가 탈황성능에 미치는 영향이 미비한 관계로 상온에서 진행하였으며, 펄스인가(37 kV) 유·무 및 SO₂ 대비 첨가제(NH₃) 비율 1:1~2 변화에 따른 탈황성능을 확인하였다. SO₂ 입구농도 500 ppm 기준 펄스 미인가 조건 첨가제(NH₃) 1:2 반응에서 약 98%의 SO₂ 제거효율을 보였으며, 펄스인가 시 100%의 제거효율이 나타남에 따라 고효율의 탈황성능을 도출하기 위해서는 펄스인가와 첨가제 주입 동시조건이 유지되어야 함을 확인하였다. NH₃와 SO₂의 복합가스 조건에서 펄스인가 시 일부 수분과 가스결합에 의한 황산암모늄((NH₄)₂SO₄) 생성으로 SO₂ 농도 저감율이 증가한 것으로 판단된다.

그림 11은 습식반응시스템에서 SO₂와 NH₃의 단일가스 및 복합가스 주입조건에 따른 제거성능 비교 결

과이다. 위 결과를 토대로 1차 펄스방전 첨가제 조건에서 이미 고효율의 탈황성능을 확인하였으며, 따라서 본 실험은 습식반응시스템의 단독 운전 시 약/액세정에 의한 탈황성능 및 첨가제(NH₃) 저감효율을 확인하기 위해 진행되었다. 단일가스 조건의 경우 SO₂ 및 NH₃ 각각의 독립운전을 통해 습식세정반응에 의한 제거성능을 확인하였으며, 복합가스는 동일 조건 두 대상가스를 동시 주입하여 성능변화를 비교하였다. SO₂ 500 ppm, NH₃ 100 ppm의 입구농도를 기준으로 상온에서 액기비 2.0 L/m³ 조건으로 실험을 진행하였다. 약품세정의 경우 SO₂ 제거를 위해 NaOH 몰비 1:2 적용, NH₃ 제거는 H₂SO₄를 사용하여 1:1 몰비를 적용하여 실험을 진행한 결과, 모든 조건에서 90% 이상의 제거성능을 나타냈으며, 특히 단일가스 조건 대비 복합가스 반응 시 제거효율이 상승하여 고효율의 제거성능 결과를 확인하였다. 복합가스 조건의 경우 습식반응시스템의 기/액 접촉반응 외 반응기로 유입되는 덕트 내에서 가스상 반응이 1차 진행됨에 따라 제거효율 상승에 영향을 미친 것으로 판단된다.

그림 12는 습식-펄스방전 복합시스템에서 탈황을 위한 첨가제(NH₃) 조건 반응 시 미반응 된 NH₃ 잔류가스 제거성능 결과이다. NH₃ 입구농도는 SO₂와

1:1 비율 조건 하에 500 ppm 기준으로 진행되었으며, 1차 펄스방전 후 미반응 된 잔류가스는 후단의 습식반응시스템에서 약/액 세정에 의해 최종 처리된다. 입구농도 500 ppm 기준 상온조건에서 1차 펄스

방전(37 kV)에 의해 약 94%가 제거되어 28 ppm의 잔류가스 농도가 발생하였으며, 액기비 2.0 L/m³ 기준 잔류가스 NH₃ 대비 H₂SO₄ 몰비 1:1 조건에서 약 품세정반응 후 잔류 NH₃는 최종 처리되어 불검출

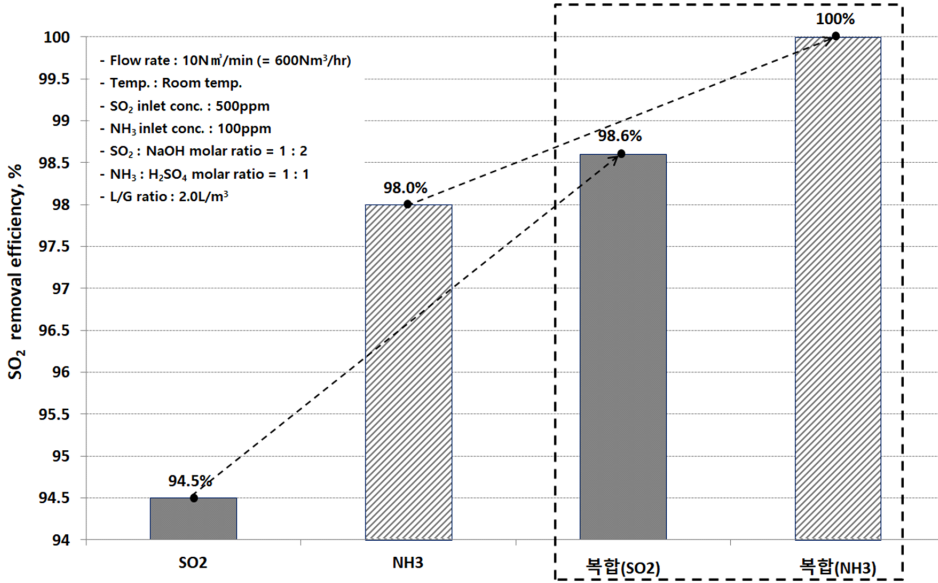


Fig. 11. Comparison between removal performances of individual SO₂, NH₃ and complex cleaning reactions of the wet reaction system.

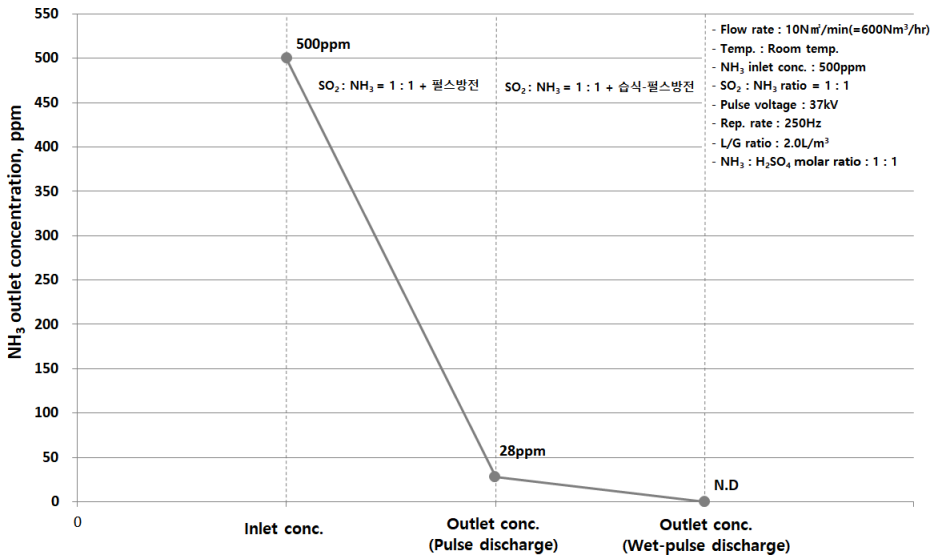


Fig. 12. Comparison of the NH₃ slip removal performance of the wet-pulse discharge complex system.

결과를 나타내었다. 펄스방전을 이용한 고성능 탈황을 유지하기 위해서는 첨가제 조건이 유리하나, 잔류 NH₃ 가스의 2차 오염을 방지하기 위해서는 습식 세정반응의 복합처리방식이 필수적이라 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 습식-펄스방전 복합시스템을 이용하여 전기화학적으로 생성된 강력한 산화반응에 의해 NO 및 SO₂를 1차 처리하고, 습식세정 효과가 복합적으로 작용하여 2차생성물 및 미반응 잔류가스를 최종 제거하기 위한 기술로써, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 펄스방전에 의한 NO 제거 및 산화반응 시 단독 펄스방전 대비 첨가제(C₃H₆) 조합 조건에서 높은 제거효율을 나타냈으며, 또한 저온보다는 고온반응 조건에서 NO의 산화 및 전환이 더욱 활발히 일어남을 알 수 있었다.
- 2) 1차 펄스방전 후 미반응 잔류가스 및 2차생성물을 최종 처리하기 위해 습식세정기술을 조합한 복합시스템 방식을 적용하였으며, 환원제 Na₂S를 이용한 약/액 세정 시 가스 입구농도 기준 몰비 1:5 조건에서 90% 이상의 높은 제거효율을 확인할 수 있었다.
- 3) SO₂는 첨가제 NH₃와 가스상 반응에 의해 약 98%의 제거효율을 나타냈으나, 고효율의 추가적인 탈황성능을 위해서는 펄스방전과 동시조건이 유지되어야 함을 확인하였다. 또한 첨가제 조건 펄스방전 시 일부 수분과 가스결합에 의해 황산염이 생성되면서 탈황효율이 증가된 것으로 판단된다.
- 4) 펄스방전에 의한 고효율 탈황성능을 확인하였으나, 습식세정의 탈황성능을 확인하기 위하여 단독 공정으로 테스트를 진행하였으며, 또한 펄스방전 시 첨가제의 잔류가스에 대한 제거성능 검토를 위해 NH₃에 대한 동시처리 가능성을 확인하였다. 각 가스의 단독 약/액세정을 통해 90% 이상의 제거성능을 확인하였으며, 복합가스 조건 시 세정반응기로 유입되는 과정에서 1차 가스상 반응이 일어나 단독반응 대비 고효율의 성능이 나타난 것으로 판단된다.

- 5) 탈황을 위한 첨가제 NH₃는 SO₂와 1:1 비율 조건 500 ppm이 주입되어 펄스방전 후 약 94%가 제거되어 28 ppm의 잔류가스가 발생하였으며, 최종 습식세정반응 후 전량 제거되어 불검출 결과를 확인할 수 있었다. 고성능 탈황반응을 위해서는 펄스방전 및 첨가제 반응이 동시 진행되어야 하나, 첨가제의 미반응 잔류가스(NH₃ slip)는 2차 오염물질에 해당됨으로 최종 제거를 위해 습식세정반응과의 복합처리방식이 유지되어야 할 것으로 판단된다.
- 6) 습식-펄스방전 복합반응에 의한 NO 및 SO₂의 조건별 제거성능 특성을 확인하였으며, 펄스방전 시 처리물질과 첨가제의 복합가스 반응에 의해 황산암모늄 및 질산암모늄 등의 입자생성에 대한 추가 연구가 필요 할 것으로 보인다. 펄스에너지, 반응온도, 첨가제 비율 등의 조건에 따른 입자생성 촉진 기술을 본 탈황/탈질 연구에 반영 시 제거성능 향상에 도움이 될 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 환경부 환경산업선진화기술개발사업(과제번호 : 2017000110001)의 “중소 산업공정의 황산화물, 질소산화물 및 2차생성물 처리를 위한 습식 펄스 복합공정 개발”에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Chang, S.G., and Liu, D.K. (1990). Removal of nitrogen and sulphur oxides from waste gas using a phosphorous/alkali emulsion, *Nature*, 343, 151-153.
- Chang, S.G., and Lee, G.C. (1992). LBL PhoSNOX process of combined removal of SO₂ and NOx from flue gas, *Environmental Progress*, 11, 66-73.
- Chang, C.S., and Rochelle, G.T. (1982). Mass transfer enhanced by equilibrium reactions, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 21, 379-385.

- Chang, S.G., Littlejohn, D., and Liu, D.K. (1988). Use of ferrous chelates of SH-containing amino acids and peptides for the removal of NO_x and SO₂ from flue gas, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 27, 2156-2161.
- Kawamura, K., and Shui, V.H. (1984). Pilot plant experience in electron-beam treatment of iron-ore sintering flue gas and its application to coal boiler, *Radiation Physics & Chemistry*, 24, 117-127.
- 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. (2003). Application of pulsed corona induced plasma chemical process to an industrial incinerator, *Environmental Science & Technology*, 37, 2563-2567.
- Lin, D.K., and Chang, S.G. (1988). Removal of nitric oxide from flue gas using water-soluble iron(II) dithiocarbamates, *Environmental Science & Technology*, 22, 1196-1200.
- Liu, D.K., Frick, L.P., and Chang, S.G. (1988). A ferrous cysteine based recycleable processes for the combined removal of NO_x and SO₂ from flue gas, *Environmental Science & Technology*, 22, 219-223.
- Stouffer, M.R., Wiyhum, J.A., and Rosenhoover, W.A. (1992). Advanced induct sorbent injection for SO₂ control, In *Proceedings of eighth annual coal preparation, utilization, Environmental Control Contractors Conference*, Pittsburgh, PA.
- Shimizu, T., Asazuma, J., Shinkai, M., Matsunaga, S., Yamagiwa, K., and Fujiwara, N. (2003). Simultaneous reduction of NO_x, N₂O, SO₂ emissions from a fluidized bed coal combustor using alternative bed material, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 36, 782-787.
- Tu, M.D., and Chang, S.D. (1987). Chemistry of a flue gas combined NO_x and SO₂ scrubber employing ferrous cysteine additives, *Environmental Progress*, 6, 51-56.
- Tseng, S., Smith, K., Lani, B., Carson, W., Berisko, D., and Schultz, C. (1992). Enhanced NO_x removal in wet scrubbers using metal chelates-testing at miami fort pilot plant, In *Proceedings of eighth annual coal preparation, utilization, Environmental Control Contractors Conference*, Pittsburgh, PA.
- Tsuji, K., and Shiraishi, I. (1997). Combined desulfurization, denitrification and reduction of air toxics using activates coke, *Fuel*, 76, 549-553.
- Walker, R.J., Garr-Peters, J.M., and Perry, M.B. (1992). High removal wet scrubbing of SO₂ and NO_x using electro dialysis and chemical reduction for regeneration, In *Proceedings of eighth annual coal preparation, utilization, Environmental Control Contractors Conference*, Pittsburgh, PA.
- Weast, R.C. (1987). *CRC Handbook of chemistry and physics*, 68th ed., p2464, CRC Press, Boca Raton, Fla.
- Yamamoto, T., Okubo, M., Nakao, T., and Hayakawa, K. (2002). Simultaneous removal of NO_x, SO₂, and CO₂ at elevated temperature using a plasma-chemical hybrid process, *IEEE Transactions on Industry Applications*, 38, 1168-1173.