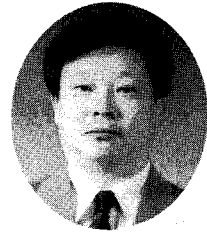


P₄ 첨가제를 이용한 호합가스로부터 NO_x 제거 방법



*오광중 · 김성현

(*부산대 환경공학과 교수 · 에너지기술연구소 화석연료연구실장)

1. 서론

화석연료 연소시 발생하는 황산화물(SO_x), 질소산화물(NO_x) 등과 같은 오염물질들은 대기중으로 방출될 때 대기환경을 악화시킬 뿐만 아니라 산성비의 원인이 되고 있다. 최근 환경문제가 국내외의 주요관심사로 대두됨에 따라 SO_x와 NO_x 등에 대한 배출규제치도 점점 강화되는 추세에 있어 우리나라도 1999년 부터는 입법에 예고된 바와 같이 배출규제치가 대폭 강화될 예정이다.¹⁾ 현재 화력발전소와 같은 대형배출원에서 배출되는 대기오염물질 중 SO₂를 제거하기 위해서는 습식석회석공정이, NO_x를 제거하기 위해서는 선택적촉매환원법(Selective Catalytic Reduction)이 대부분 사용되고 있다. 그러나 SO₂와 NO_x의 제거를 위해 이와같은 별도의 공정이 사용될 경우 투자비 및 운전비용이 많이 들기 때문에 한 unit에서 SO₂와 NO_x를 동시에 제거하기 위한 연구가 현재 활발히 진행되고 있다.²⁾ SO₂와 NO_x의 동시제거를 위해 연구되고 있는 유망한 공정중에 하나는 SO₂제거를 위한 기존의 습식석회석 공정에 NO_x를 제거할 수 있는 첨가제를 넣어 NO_x제거를 위한 별도의 추가 설비 없이도 NO_x를 제거토록 하는 것이다.

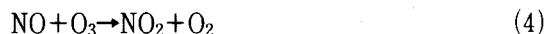
이와같은 관점에서 그간 NO_x제거를 위한 첨가제로서 KMnO₄, Ca(ClO)₂, O₃, ClO₂ 그리고 Fe(II) EDTA 등과 같은 산화제를 사용한 연구가 활발히 진행되어 왔으나 이러한 산화제들은 NO_x의 제거율이 높음에도 불구하고 그 값이 비싸 경제성이 없는 것으로 판명되어 추가적인 연구개발이 더이상 진행되지 못하고 있

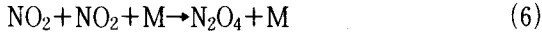
다. 이에 대해 최근에 습식석회석 공정에 NO_x의 제거를 위한 산화제로 O₃를 발생시킬 수 있는 새롭고도 경제적인 방법이 발견되었으며 이 방법은 황인(P₄)를 사용하는 것으로 공기중의 산소와 P₄가 반응시 발생하는 O₃를 이용하는 것이다.³⁾

대기중으로 방출되는 연소배출가스중 NO_x성분은 95%정도가 NO로 구성되어 있으나 NO는 물에 대한 용해도가 아주 낮아 이것을 NO₂로 산화시키지 않고 습식방법으로 제거하는 것은 불가능하다. 따라서 본 연구에서는 SO₂와 NO_x를 한 unit에서 동시에 제거하기 위한 연구의 일환으로 먼저 SO₂제거를 위한 습식공정에 첨가제로서 P₄를 주입하여 NO_x의 주성분인 NO를 제거할 수 있는지 여부에 대한 가능성을 검토해 보고자 하였다. 이를 위해 기포를 발생시킬 수 있는 형태의 반응기와 생성되는 부산물을 회수할 수 있는 장치를 제작하여 P₄의 성능을 평가하고 실험변수에 따른 NO의 제거효율을 살펴보았다.

2. P₄에 의한 NO의 반응기구

P₄에 의한 NO의 제거에 대한 반응기구(mechanism)는 현재 연구가 진행중에 있어 확실하게 밝혀지지는 않았지만 다음과 같은 반응기구에 의해 일어나는 것으로 판단되고 있다.





위의 반응식에서 M은 반응후에 변하지 않는 상태로 남아 있는 또다른 분자를 의미하나 현재까지의 연구결과 M이 어떤 분자인지는 명확하게 밝혀지지 않았다. P₄와 O₂사이의 반응은 액상뿐만 아니라 기상에서도 일어나는 것으로 알려져 있다. 액상에서의 반응은 P₄ 입자의 표면에서 O₂에 의해 P₄가 산화되는 것을 말하며 산화에 미치는 인자들은 P₄입자의 분산에 영향을 주는 액체와 기체의 비, 반응기 형태와 온도 등이다. 기상에서의 반응은 P₄의 융점온도 이상에서 발생하는 P₄증기와 O₂가 반응하는 것이다. 위의 반응식 1과 2에서 보여주고 있는 바와 같이 P₄와 O₂의 반응은 O와 O₃을 생성시킨다. P₄와 O₂의 반응 및 P₄와 O의 반응은 그들의 반응속도가 대략 같은 것으로 알려져 있고, 배가스에서의 온도가 5%인 점을 감안할 때 O의 농도보다 훨씬 높을 것으로 예상되기 때문에 P₄의 대부분은 O₂에 의해 산화될 것이다. 반면에 반응식 3과 4에서와

같이 NO가 NO₂로 산화되는 것은 O₃나 O에 의하여 영향을 받을 수 있다. NO의 산화반응에 의하여 생성된 SO₂는 반응식 5와 6에서와 같이 또다른 P₄와 반응하여 N₂O₃나 N₂O₄를 형성할 수도 있다. NO₂, N₂O₃, 그리고 N₂O₄는 NO에 비해 물에 대한 용해도가 월등히 높기 때문에 수용액내에서 반응식 7과 8에서와 같이 HNO₂나 HNO₃를 형성할 수 있다.

3. 실험장치 및 방법

3.1 실험장치

본 연구에서 사용한 실험장치는 그림 1에서와 같이 배가스를 공급하는 부분, P₄와 NO가 반응하는 부분, 그리고 NO의 산화반응후 배출되는 배가스를 분석하는 부분 등 세부분으로 구성되어 있다. 공급부분은 NO성분을 포함한 배가스를 공급할 수 있도록 반응기 하부에 sparger노즐을 부착시켰으며 반응기에 유입되는 NO가스의 농도는 130-2000ppm, O₂의 농도는 0-10Vol%, 유량은 3-10L/min 범위에서 조절하였다. 반응기는 지름이 15cm, 길이 45cm인 pyrex제품이며

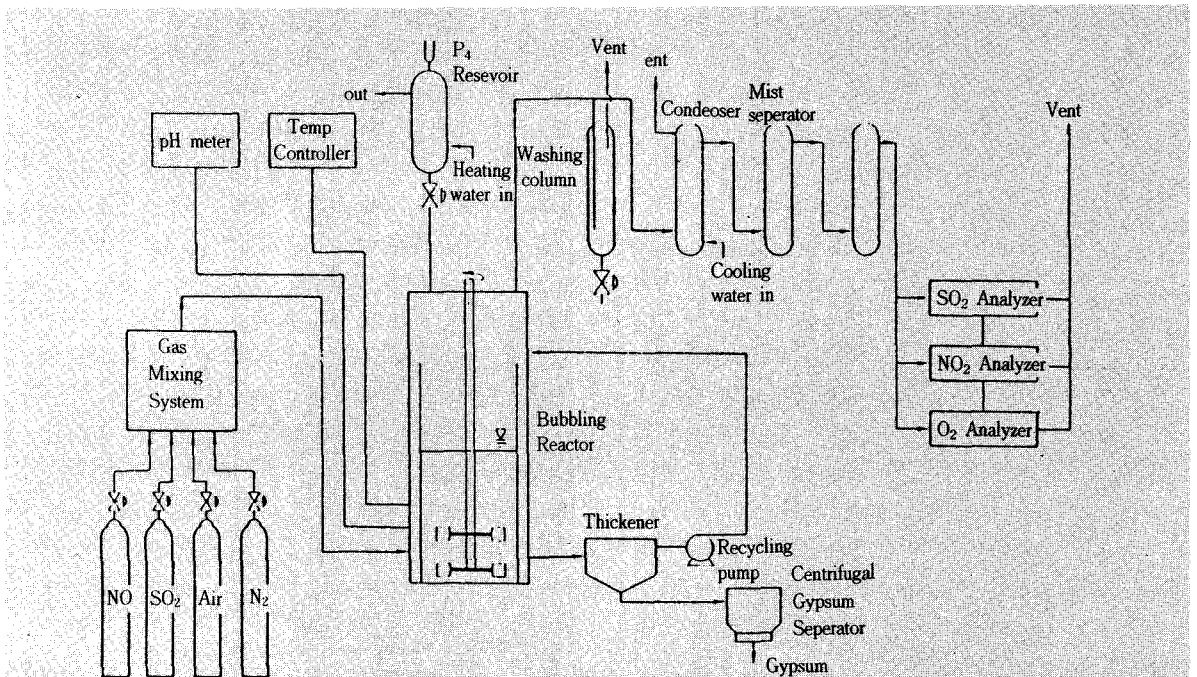


그림 1. A Schematic Diagram of Experimental Apparatus for NO_x Removal

용량은 7L이고 6개의 disc turbin형 blade를 부착시킨 임펠러를 교반기로 설치하였고 1200rpm까지 교반속도의 조절이 가능하도록 하였다. 반응기 상부에는 P₄를 일정한 양만큼 주입할 수 있도록 water jacket내부에 눈금이 있는 funnel을 설치하였고 반응기 하부에는 가열기를 설치하고 원하는 실험온도를 유지시키기 위해 PID온도조절기를 부착시켰다.

배가스부분으로서 반응기를 통과하고 나온 NO와 O₂가스의 성분을 분석하기 위해 가스중에 포함된 수분을 제거할 수 있는 장치(condenser)와 생성된 P₂O₅ 중 반응기내 용액에 용해되지 않고 흰연무의 형태로 가스와 함께 배출되는 일부를 제거시키기 위한 세정탑, 그리고 수분을 제거시키기 위해서 황산칼슘이 충전된 제습기를 설치하여 잔존수분이 완전히 제거될 수 있도록 하였다. NO와 O₂의 분석을 위해 분석기로 들어가기전에 냉각기나 황산칼슘 등의 제습제를 거쳐도 응축되지 않는 흰연기(P₂O₅)를 0.01 μm까지 제거할 수 있는 mist separator(Tanhay-SMC phematic사, Model AMD 450)를 설치하였다. 또한 슬릿지내의 이온농도를 분석하기 위한 시료를 일정한 시간 간격으로 채취할 수 있는 sampler를 반응기 상부에 설치하였다.

3.2 실험방법

P₄(황인)은 대기중에 방치하면 자연발화되어 위험하므로 공기와 차단된 물속에서 실험하였다.⁸⁾ 반응기에 일정한 양의 P₄를 주입하기 위해 그림 1에서와 같이 눈금이 있는 funnel안에 물을 채운 다음 P₄를 넣고 P₄의 용점인 44.1°C보다 높은 80°C의 물을 funnel jacket으로 순환시켜 P₄를 용융상태로 만들어 부피를 기준으로 반응기 안으로 주입시켰다. P₄를 반응기 안으로 주입시킨후에는 교반기의 회전속도를 500-1000rpm으로 하여 P₄슬러리를 용액 전체에 균일하게 분산시키면서 gas mixer로부터 모사가스를 주입하였으며 반응기와 세정탑에서 P₄의 반응속도 및 산화물분포를 파악하기 위하여는 NO가 없고 산소농도가 4%인 가스를 이용하여 실험하였다. 반응에 영향을 미치는 운전 변수로써 교반속도, 배가스유량, NO농도, O₂농도, 용액의 pH, 반응온도, 그리고 P₄의 주입량 등을 각각 변화시키면서 실험을 수행하였다. 본 실험에서 사용한 황인은 동양화학(주)에서 인산제조용으로 사용되는 공업용 제품이었다.

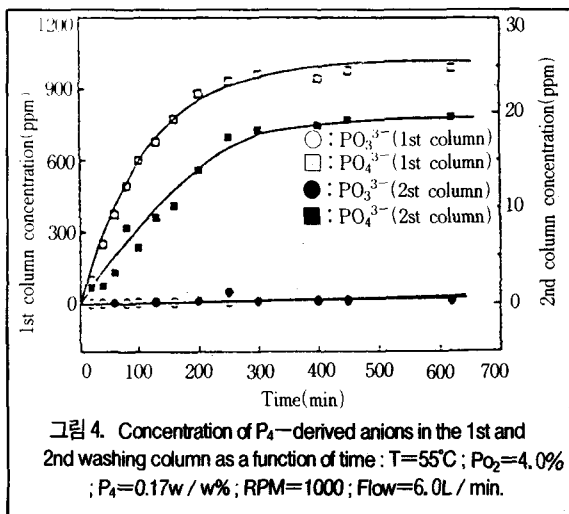
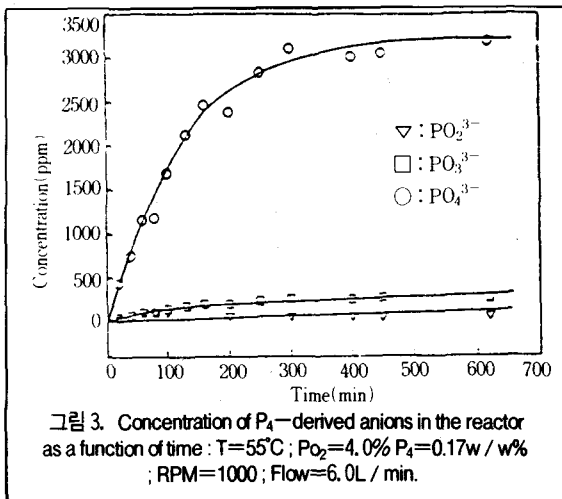
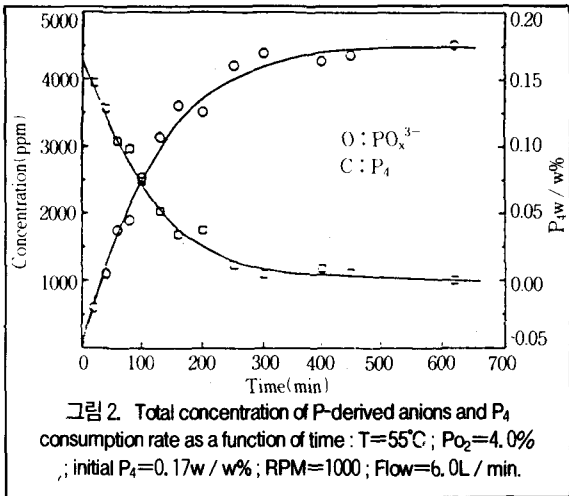
3.3 분석방법

가스중의 NO와 O₂의 분석은 각각 Chemiluminescent NO/NO_x 분석기(Thermo Environment사의 Model 10AR)와 Paramagnetic O₂ 분석기(Horiba사의 Model PMA-200)를 사용하였다. 용액의 이온농도를 분석하기 위하여 사용된 Ion Chromatography(IC)는 Dionex사의 Model DX-300으로서 conductivity detector와 A-S4A column을 이용하였고 측정된 이온들은 phosphite (PO₃³⁻), phosphate (PO₄³⁻), nitrate(NO₃⁻)와 nitrite(NO₂⁻)등의 음이온이었다. IC분석용 용리액(eluent)은 1.8mM Na₂CO₃와 1.7mM NaHCO₃이었고, 재생제(regenerant)는 25mM H₂SO₄였다. 반응기와 세정기 용액내의 인산화물에 대한 이온농도변화는 용액으로부터 시간에 따라 시료를 채취한후 IC로 분석하여 구하였다. 용액속의 이온들에 대한 적량분석을 하기 위하여 각 물질별로 보정곡선을 작성하였으며, 각이온들에 대한 상대응답인자(relative response factor)값을 구하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 P₄의 반응속도 및 산화물분포

반응기에 주입된 P₄가 O₂와 접촉하면 반응에 의해 P₄가 점점 감소하면서 P₂O₅는 반응기나 세정탑에 용해되어 축적된다. P₂O₅가 반응기와 세정탑에서 완전히 흡수되어 이온형태로 존재한다고 할때 P₄의 제거율은 인산화물의 총생성율과 같다고 할 수 있다. 이와 같은 사실을 근거로 하여 P₄의 감소율을 계산하여 그림 2에 도시하였다. 그림 2의 결과에 의하면 P₄는 O₂와의 반응에 의해 초기 300분이내에 대부분 소모된다는 것을 알 수 있기 때문에 NO제거를 위한 P₄의 주입시점을 파악할 수 있다. 반응기와 세정탑에 용해된 인산화물의 분석결과를 그림 3과 4에 도시하였는데 인산화물의 대부분은 PO₄³⁻이온 형태로 되어 있고 PO₃³⁻와 PO₂³⁻은 아주 소량 존재함을 보여주고 있다. 약 10시간후의 반응기내의 PO₄³⁻, PO₃³⁻와 PO₂³⁻ 이온농도는 각각 3200ppm, 250ppm, 그리고 50ppm이었다. 세정탑 1과 2에서 PO₄³⁻이온농도 분포는 각각 1000ppm과 20ppm으로(그림 4) 흰연무의 98%정도가 세정탑 1에서 제거됨을 알 수 있다.



4.2 P_4 에 의한 NO제거

NO의 제거효율에 영향을 미치는 인자들은 배가스 중의 O_2 농도, 사용된 P_4 의 양, P_4 입자를 분산시키는 교반속도, NO농도, 배가스 유량, 온도, 용액의 pH등으로 판단되기 때문에 이러한 변수들에 대한 영향을 각각 살펴보았다. 그림 5는 O_2 의 농도변화에 따른 NO의 제거효율을 도시한 것으로서 O_2 의 존재가 P_4 의 첨가에 의한 NO제거에 절대적인 영향을 미치고 있음을 보이고 있다. O_2 가 1%이상일 때는 NO의 제거효율이 급격히 떨어지는데 이것은 O_2 의 농도가 높을때 P_4 와의 상대적인 반응이 활발하게 되어 P_4 의 초기소모율이 4%에 비해 훨씬 빨라 후반에는 O_2 와 반응할 수 있는 P_4 의 양이 줄어들기 때문일 것으로 해석된다. 1%의 경우에는 반응초기에는 작은 양의 O_2 가 P_4 와의 반응에 의해 NO를 제거하지만 시간이 지남에 따라 P_4 의 잔유량이 감소되면서 NO를 산화반응에 의해 제거할 수 있을 정도의 O_3 량을 발생시키지 못해 P_4 의 제거효율이 급격히 감소됨을 보여주고 있다.

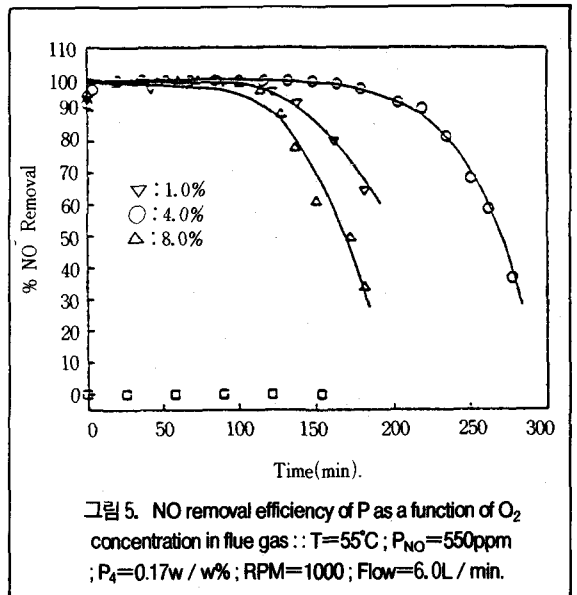


그림 6은 주어진 일정조건에서 P_4 을 미립자 상태로 용액내에 분산시킬 수 있는 교반속도에 따른 NO의 제거효율을 비교한 것이다. 이것은 교반속도가 700rpm 이하인 경우에는 용용된 P_4 입자들이 용액전체에 분산되지 못하고 하부 근처에 모여있어 유입되는 가스와 원활한 접촉을 갖지 못하게 되어 NO의 제거효율이 낮

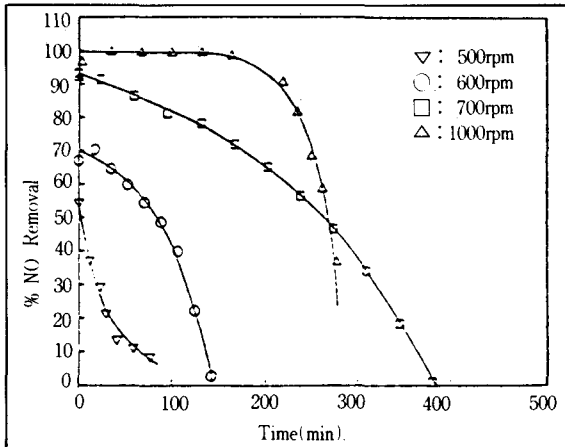


그림 6. NO removal efficiency of P_4 emulsion as a function of mixing degree : $T=55^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{NO}}=550\text{ppm}$; $P_{\text{O}_2}=4.0\%$; $P_4=0.17\text{w/w}$; $\text{Flow}=6.0\text{L/min}$.

아짐을 보여준다. 1000rpm이 높은 경우에는 제거효율은 100%에 가깝게 되지만 P_4 의 소모량이 상대적으로 증가되어 P_4 의 이용도는 낮아지게 된다. 이와 동일한 조건에서 교반속도에 따른 반응용액의 pH변화를 도식한 것이 그림 7이다. 이것은 초기 pH는 2.5-3.5정도에서 시작하지만 반응이 진행됨에 따라 급격하게 감소되어 1.0정도까지 떨어지게 되는데 그 정도는 교반속도가 높아짐에 따라 증가함을 보여준다. 이와같은 현상은 교반속도가 증가됨에 따라 물질전달효과가 증가되고 그결과 NO가 NO_2 로 전환되는율이 높아져서 용액의 산성도도 증가되기 때문인 것으로 판단되고 있다.

그림 8은 유입가스의 유량변화에 따른 NO의 제거효율을 도식한 것으로 최대제거효율은 변화가 없으나 평균제거효율은 가스의 유량이 9.0L/min으로 증가되었을 때 크게 감소하고 6.5L/min일때 가장 양호함을 보여주고 있다. 이것은 가스유량이 9.0L/min일 때는 반응기내의 체류시간이 너무 짧고, 3.2L/min일 때는 체류시간은 충분하나 가스유량이 너무 작아 P_4 와 가스중의 O_2 와의 접촉효율이 떨어지기 때문으로 해석된다. 유입가스중 NO의 농도를 130ppm에서 1700ppm 정도의 고농도까지 변화시키면서 NO의 제거효율을 살펴본 결과가 그림 9이다. 이것에 의하면 주어진 실험 조건에서 최대제거효율은 130ppm의 경우 100%, 1700ppm의 경우에는 75% 정도에 이르며 NO의 평균체

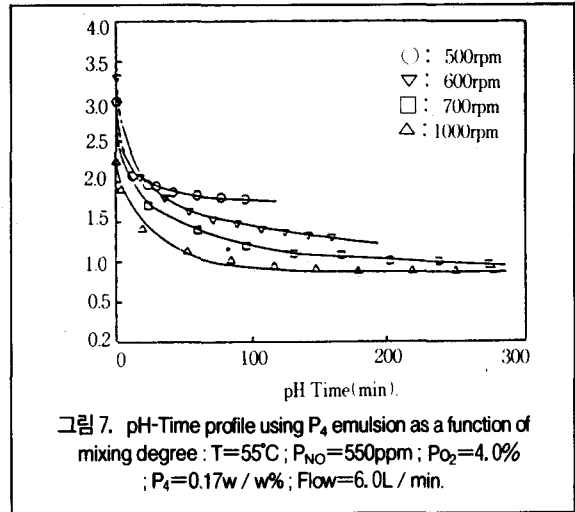


그림 7. pH-Time profile using P_4 emulsion as a function of mixing degree : $T=55^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{NO}}=550\text{ppm}$; $P_{\text{O}_2}=4.0\%$; $P_4=0.17\text{w/w}$; $\text{Flow}=6.0\text{L/min}$.

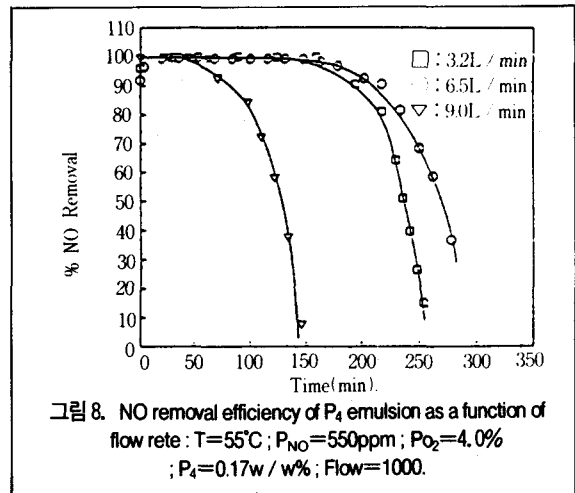


그림 8. NO removal efficiency of P_4 emulsion as a function of flow rate : $T=55^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{NO}}=550\text{ppm}$; $P_{\text{O}_2}=4.0\%$; $P_4=0.17\text{w/w}$; $\text{Flow}=1000$.

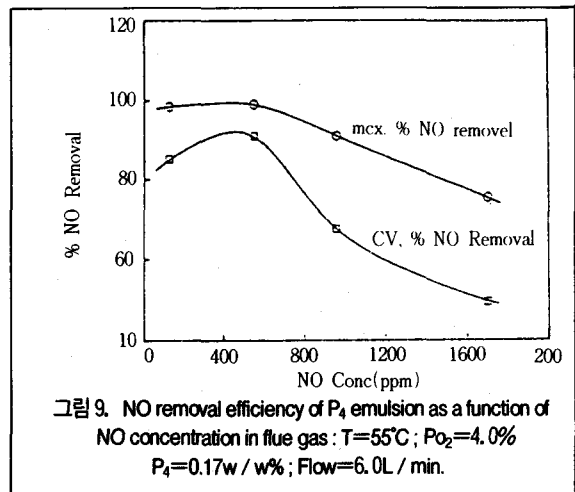


그림 9. NO removal efficiency of P_4 emulsion as a function of NO concentration in flue gas : $T=55^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{O}_2}=4.0\%$; $P_4=0.17\text{w/w}$; $\text{Flow}=6.0\text{L/min}$.

거효율은 50-80%범위에서 변하고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 화력발전소, 산업용보일러 또는 질산공장등에서 배출되는 다양한 NO의 배출농도에 대해서도 조업변수만 조정한다면 P₄에 의한 NO제거공정이 적용될 수 있음을 알게 하는 것이다.

P₄의 주입량 변화에 따른 NO제거효율은 그림 10에 도시한 바와 같이 P₄의 양이 증가될수록 NO의 제거효율은 향상된다. 그림 11은 그림 10의 결과를 P/NO비로 나타낸 것이다. 여기서 P/NO비는 유입되는 가스

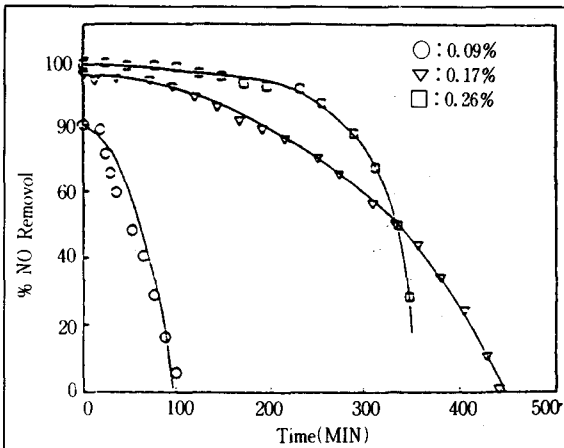


그림 10. NO removal efficiency of P₄ emulsion as a function of P₄ added : T=55°C; P_{NO}=550ppm; P_{O₂}=4.0%; RPM=1000; Flow=6.0L/min.

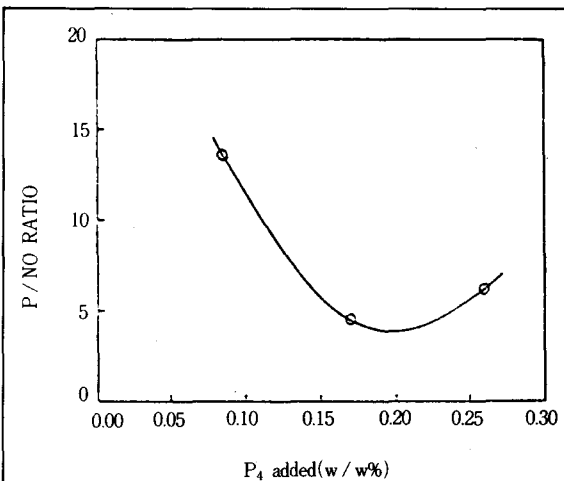


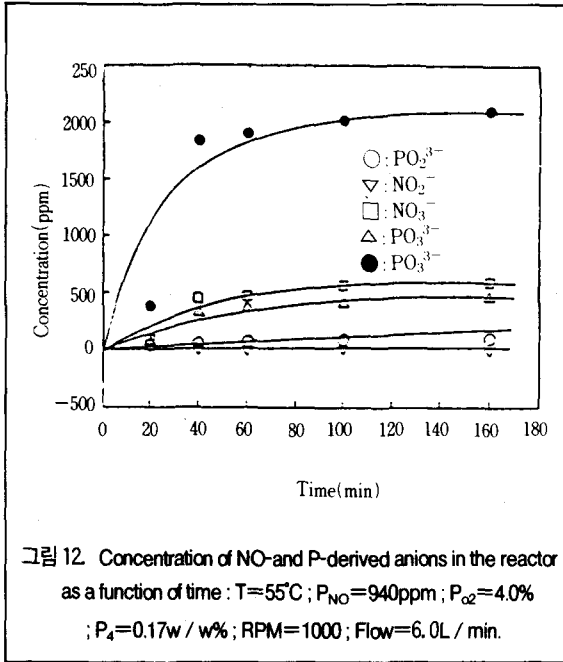
그림 11. P/NO ratio as a function of P₄ added : T=55°C; P_{O₂}=4.0%; 4.0%; P_{NO}=550ppm; RPM=700; Flow=6.0L/min.

실험결과 NO의 제거효율 및 P₄의 이용율을 최대화시킬 수 있는 적정범위가 존재하며 NO의 배출농도 변화폭이 큰경우에도 적용가능성에는 별 문제가 없을 것으로 확인되었다. 또한 NO가스가 없는 공기를 반응기에 주입할 때 P₄가 O₂와의 반응으로 인해 감소되는 율은 초기에 컷으며 용액에 존재하는 인화합물은 PO₄³⁻가 절대적으로 많았고 반응중 발생하는 P₂O₅는 세정탑에서 인산염형태로 거의 전부 흡수되었다.

로부터 NO가스 1몰을 제거하는데 소비된 P₄의 양을 의미한다. 소비된 P₄의 양은 측정시점에서 반응기내에 남아있는 미반응된 P₄를 모아 무게를 측정하여 주입된 양에서 제하면 되지만 P₄를 취급하는데 따른 어려움 때문에 본 실험에서는 P₄가 완전히 소모된 시점을 기준으로 P/NO비를 계산하였다. 그림 11의 결과로부터 0.2% w/w P₄ 근처에서 P/NO의 최소값이 존재하고 첨가농도가 이값 이하가 되면 반응에 참여하는 P₄의 양이 적기 때문에 주입되는 NO와 충분한 반응을 하지 못하고 0.20% w/w P₄ 이상이 되면 주입되는 NO에 비해 반응에 참여하는 P₄가 과잉으로 존재하기 때문에 P₄의 소모량이 상대적으로 많게 되어 P₄의 적정 첨가범위가 존재함을 보여주고 있다.

4.3 용액내의 이온농도

반응기내의 용액속에 용해되어 있는 인과 질소 계통의 산화물을 약 3시간 동안 연속 분석한 결과 그림 12에서와 같은 결과를 얻었다. 이것은 P₄ 3.4gr를 반응기에 넣고 940ppm의 NO를 연속적으로 주입하였을 때 P₄가 소모됨에 따라 NO의 산화율이 점점 감소되어 배출되는 NO의 농도가 350ppm에 이르면 P₄를 추가적으



로 첨가하는 방법에 의해 용액내의 이온농도를 연속적으로 분석하여 측정된 것이며 상당량의 PO₂³⁻, PO₃³⁻, PO₄³⁻, NO₂⁻와 NO₃⁻ 이온농도들을 확인할 수 있음을 보이고 있다. 그림 12에 나타나 있지는 않지만 17시간 까지 연속 운전한후에 반응용액을 분석한 결과 PO₄³⁻이온의 양은 시간에 따라 계속적으로 증가하여 13500ppm(1.35%), PO₃³⁻ 이온은 2050ppm(0.21%) 으로서 PO₃³⁻에 비해 PO₄³⁻이온이 약 6.6배 정도 많이 존재함이 확인되었다.

5. 결 론

화석연료 연소시 배출되는 SO₂와 NO_x를 동시에 제거하기 위한 공정개발의 일환으로 SO₂제거를 위해 가장 많이 사용되는 습식공정에 첨가제로 P₄를 사용하였을 때 NO_x제거 가능성을 실험을 통해서 살펴보았다. 본 연구에서는 기포를 발생시키는 반응기를 제작하여 O₂의 농도, 교반속도, 유입가스의 유량, 유입가스중의 NO농도, P₄의 주입량 변화등이 NO의 제거효율에 미치는 영향의 정도를 파악하였다. 실험결과 NO의 제거효율 및 P₄의 이용율을 최대화시킬 수 있는 적정범위가 존재하며 NO의 배출농도 변화폭이 큰경우에도 적용가능성에는 별 문제가 없을 것으로 확인되었

다. 또한 NO가스가 없는 공기를 반응기에 주입할 때 P₄가 O₂와의 반응으로 인해 감소되는 율은 초기에 컷으며 용액에 존재하는 인화합물은 PO₄³⁻가 절대적으로 많았고 반응중 발생되는 P₂O₅는 세정탑에서 인산염형태로 거의 전부 흡수되었다. NO제거를 위해 첨가제로 P₄를 사용할 시 용액에 존재하는 이온들은 PO₂³⁻, PO₃³⁻, PO₄³⁻, NO₂⁻와 NO₃⁻ 등 이었으며 IC분석을 통하여 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. 손재익, 김성현, 이인철, 김동찬, "대기오염저감 기술 조사분석 및 기술개발 계획" 한국동력자원연구소, 에너지환경연구부(1990).
2. 김성현, 민병무, 이형근, 최원길, "배연탈황 기술 개발 사전조사" 한국전력공사 기술연구원(1992).
3. Chang, S. G., Littlejohn, D. and Pham, E., "Advances in Scrubber Chemistry" Proc. of the 8th PETC Contractors Conference, Pittsburgh, PA., July 27-30, 360-367(1992).
4. Chang, S. G. and Lee, G. C., "LBL PhoSNOX Process for Combined Removal of SO₂ and NO_x from Flue Gas", Environmental Progress Vol.11, No.1, P66-73(1992).
5. Liu, D. K. and Chang, S. G., "Removal of Nitric Oxide from Flue Gas Using Water-Soluble Iron(II) Dithiocarbamates", Environ. Sci. Technol., Vol.22, No.10, 1196-1200(1988).
6. Chang, S. G., Littlejohn, D., and Liu, D. K., "Use of Ferrous Chelates of SH-Containing Amino Acids and Peptides for the Removal of NO_x and SO₂ from Flue Gas" Ind. Eng. Chem. Res., Vol.27, No.11, 2156-2156(1988).
7. Liu, D. K., Lawrence, P. F., and Chang, S. G., "A Ferrous Cysteine Based Recyclable Process for the Combined Removal of NO_x and SO₂ from Flue Gas", Environ. Sci. Technol., Vol.22, No.2, 219-223(1988).
8. "The Merck Index", 11th ed., Merck & C., Inc., Rahway, NJ(1989). ◀