

## 액상 균일질 촉매를 이용한 SO<sub>2</sub>/NO 동시 처리 기술 개발

정승호\* · 배진열 · 박돈희\*\* · 정경훈\*\*\* · 차진명<sup>†</sup>

비엔이테크(주) · \*한국화학시험연구원 · \*\*전남대학교 생명과학기술학부 · \*\*\*조선대학교 환경공학부

(2006년 3월 7일 접수, 2007년 1월 2일 채택)

### Simultaneous Removal of SO<sub>2</sub>/NO using liquid Homogeneous Catalyst

Seung-Ho Jung\* · Jinyoul Bae · Don-Hee Park\*\* · Kyung-Hoon Jung\*\*\* · Jin-Myeong Cha<sup>†</sup>

B&E TECH Co., Ltd · \*Korea Testing & Research Institute · \*\*School of Biological Sciences and Technology of the Chonnam National University · \*\*\*Department of Environmental Engineering of the Chosun University

**ABSTRACT** : It was investigated to develop the technology for simultaneous removal of SO<sub>2</sub>/NO in flue gas using liquid homogeneous catalyst. Test was carried out using a bench scale and a pilot scale experiment. The investigation led to the following results: 1) Removal efficiency of SO<sub>2</sub> gas showed good results regardless of operating condition. Removal efficiency of NO gas, however, proportionally increased with higher packing height, lower concentration and larger injection rate of catalyst 2) The optimum design parameters for simultaneous removal of SO<sub>2</sub>/NO gas using Fe(II)-EDTA catalyst were as follow: HTU(height of transfer unit)=0.5 m, liquid gas ratio=20 L/m<sup>3</sup>, NTU (number of transfer unit)=3 stages, cross dimension of scrubber=0.025 m<sup>2</sup> 3) The removal efficiencies of SO<sub>2</sub> and NO were 95% and 81%, repletely. 4) The high HTU is advantageous on removal of the NO, but the excessive HTU diminishes operating efficiency. Consequently, it is important to decide the HTU of optimum.

**Key Words** : Liquid Catalyst, SO<sub>2</sub>/NO Simultaneous Removal, Packing Height, Liquid Gas Ratio

**요약** : 본 연구의 목적은 액상 균일질 촉매를 이용하여 연소가스 중에 포함되어 있는 SO<sub>2</sub>/NO의 동시제거 기술 개발에 있다. 연구는 bench scale/소규모 pilot scale에서 이루어졌으며 연구 결과는 다음과 같다. 1) SO<sub>2</sub>는 실험조건에 상관없이 높은 제거효율을 가지는 것으로 확인되었다. 그러나 NO의 경우 충전층 높이가 증가할수록, 농도가 낮을수록, 촉매 분사량이 증가할수록 제거효율이 증가하는 것으로 나타났다. 2) Fe(II)-EDTA를 이용한 SO<sub>2</sub>/NO 동시처리 기술 개발을 위한 최적의 설계 인자는 충전 높이=0.5 m, 액체-기체비=20 L/m<sup>3</sup>, 반응기 단수=3단, 반응기 단면적=0.025 m<sup>2</sup>로 결정하였다. 3) 연구 결과를 기초로 SO<sub>2</sub>/NO의 동시처리 효율을 실험한 결과 각각 95%, 81% 이상 제거가 가능했다. 4) 높은 HTU는 NO의 제거에 있어 유리하지만 과도한 HTU는 스크러버의 운전효율을 감소시키므로 최적의 HTU를 결정하는 것이 필요하다.

**주제어** : 액상촉매, SO<sub>2</sub>/NO 동시제거, 반응기 단수, 충전 높이, 액체-기체비

## 1. 서론

산업의 발달과 함께 에너지 소비가 증가함에 따라 에너지 소비의 상당량을 차지하는 화석연료의 사용은 전 세계적으로 환경오염문제를 더욱 심화시키고 있으며 이로 인해 환경에 대한 국민적 관심은 크게 고조되고 있는 실정이다.

화석연료의 연소 시 발생하는 SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> 등의 산성가스들은 현재 대기오염제어에 있어 가장 중요한 대상물질로 인식되고 있으며, 양적으로도 대부분을 차지하고 있다.<sup>1)</sup> SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>와 같은 산성가스는 직접적으로는 자극성, 부식성 가스로 작용할 뿐만 아니라 광화학 스모그, 산성우의 원인물질로 작용하는 유독성 대기오염 물질로 이들 물질을 처리하기 위해 다양한 기술들이 개발되어 있다.

많은 엔지니어들이 SO<sub>2</sub> 제거를 위해 습식탈황공정을 사용하고 있으며 그 중 대부분은 FGD(Flue Gas Desulfurization) 공정이 적용되고 있다. 하지만 이 공정은 높은 SO<sub>2</sub> 제거효율을 가지는 반면에 NO<sub>x</sub>의 90% 이상을 차지하는 NO가 물에 불용성이기 때문에 NO<sub>x</sub>의 제거는 거의 이루어지지 않는다. 따라서 NO<sub>x</sub>를 제거하기 위해서는 별도의 공정이 필요하다.<sup>2)</sup> 또한 개발된 SO<sub>2</sub>, NO 동시처리 기술의 경우 많은 경우 습식공정과 건식공정을 연계한 공정이 이용되기 때문에 부대면적이 크고, 초기 투자비용이 많이 들며, 운전비용이 많이 드는 단점이 있다.<sup>3)</sup> 80년대 초 미국, 일본 등에서 연구된 저온플라즈마 공정(펄스 코로나 방전 공정)은 반응공정 자체가 고가의 기기들로 이루어져 있으며 배가스 온도가 상온일 경우 탈황, 탈질 효율이 99%로 매우 높으나 실제 배가스 온도인 130℃ 이상에서는 15% 이하로 감소하기 때문에 높은 제거효율을 위해서는 상변화 화학반응을 일으켜야 하는 등 운전이 어렵고 에너지 소모가 많은 단점이 있다.<sup>4)</sup> 또한 SNRB(SO<sub>x</sub>-NO<sub>x</sub>-Rox-Box) 공정은 SO<sub>2</sub>, NO를 하나의

<sup>†</sup> Corresponding author  
E-mail: padori@hanmail.net  
Tel: 061-373-9092

Fax: 061-373-9091

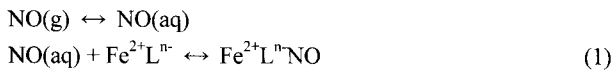
고온여과포에서 정제하는 기술로 하나의 단위공정에서 오염 물질을 제거하므로 건설부지와 건설비가 절감되는 장점이 있으나 약품이 소비되고 환원촉매의 교체 비용이 비싼 단점을 가지고 있어<sup>7)</sup> SO<sub>2</sub>와 NO를 동시에 처리할 수 있는 새로운 공정 개발이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 철염과 EDTA, 촉매안정제 등으로 구성된 액상촉매를 이용하여 SO<sub>2</sub>, NO를 동시에 처리할 수 있는 습식스크러버 공정을 개발하고자 하였다. 이를 위해 층진 높이, 가스유입유량, 촉매 분사량에 따른 가스의 제거효율을 살펴보았으며 이를 바탕으로 적정 NTU와 HTU, 액체-기체비 등을 제시하고자 하였다.

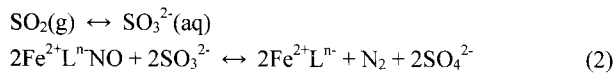
## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 반응메커니즘

철 등을 이용한 금속 착화합물 수용액은 가스세정 공정의 촉매로 많이 활용되어 왔다. 본 연구에서는 철염을 중심금속으로 하고 킬레이트로 EDTA를 사용한 액상촉매를 이용해 SO<sub>2</sub>와 NO를 동시에 제거하고자 하였으며 Fig. 1과 같은 반응메커니즘<sup>6)</sup>에 기초해 실험을 진행하였다. Demmink 등에 의하면 NO 가스는 다음과 같은 반응에 의해 철-킬레이트 용액에 흡착된다.



여기서, L<sup>n</sup>는 ethylenediaminetetraacetic acid(EDTA), nitri-  
lotriacetic acid(NTA)와 같은 유기리간드이며 수산화제1철의 침전을 방지하고, NO의 흡착력을 증가시키는 역할을 한다. 또한 SO<sub>2</sub>는 Fe<sup>2+</sup>L<sup>n</sup>NO 화합물과 다음과 같이 반응한다.



위와 같은 반응을 통해 NO는 질소가스로 제거되며 액상 촉매상에 존재하는 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 Ca(OH)<sub>2</sub>에 의해 CaSO<sub>3</sub>나 CaSO<sub>4</sub>로 제거될 수 있으므로 SO<sub>2</sub>와 NO의 동시제거가 이루어지게 된다. 그러나 반응과정에서 O<sub>2</sub>에 의해 산화된 액상 촉매(Fe<sup>3+</sup>L<sup>n</sup>)는 NO의 흡착능이 없기 때문에 액상촉매의 산화를 방지하거나 산화된 액상촉매를 Fe<sup>2+</sup>L<sup>n</sup>로 환원시켜주기 위한 촉매안정제의 추가가 필요하다. 이러한 내용을 바탕으로 본 연구를 진행하기에 앞서 최적의 액상촉매를 제조하기 위한 사전연구가 진행되었으며 다음과 같은 액상촉매 조성 및 운전조건을 얻을 수 있었다.<sup>7)</sup> 제조된 액상촉매의 Fe<sup>2+</sup>, EDTA의 농도는 각각 0.03 M이었으며 철염과 EDTA의 반응은 몰비를 기준으로 1:1로 가정하였다. 액상촉매의 산화를 방지하고 산화된 액상촉매의 환원을 위해 ascorbic acid, adipic acid, sodium sulfite를 촉매안정제로 사용하였으며 농도는 각각 0.024 M, 0.024 M, 0.09 M이었다. 또한 액상촉매의 pH, 운전온도, O<sub>2</sub>농도에 대한 연구를 진행하였으며 최적 조건은 pH 8, 운전온도 35℃, O<sub>2</sub>농도 4 vol.%이었다.

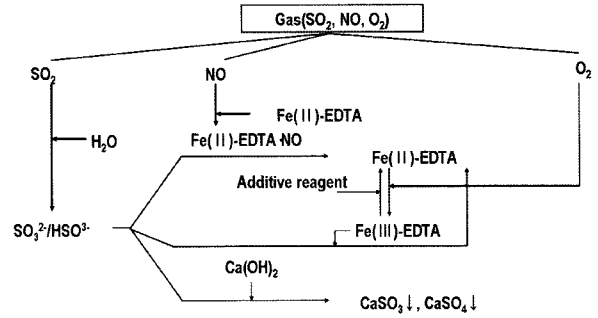


Fig. 1. Reaction mechanism of simultaneous removal of SO<sub>2</sub>/NO by ferrous chelating agent.

### 2.2. 실험재료

#### 2.2.1. 모사가스

실험에 사용된 가스는 모사가스(simulated gas)로서 SO<sub>2</sub> 및 NO, O<sub>2</sub> 가스를 습식 반응기에 일정 유량, 농도 및 압력으로 공급해주기 위하여 gas bomb에서 일차적으로 압력을 조절 한 후, MFC(Mass Flow Controllers/Meters, F-210C, Bronkhorst)를 이용하여 공급압력을 조절하였다. 공기펌프와 질소가스를 이용하여 유입가스유량 및 O<sub>2</sub>의 농도를 조절하였으며 가스혼합장치(Gas Mixing System, Swagelok)에서 SO<sub>2</sub> 및 NO, O<sub>2</sub> 가스를 혼합하여 습식 반응기에 가스를 유입시켰다.

#### 2.2.2. 액상촉매

액상촉매 조성물과 최적 운전조건을 도출하기 위한 사전연구<sup>7)</sup>의 결과를 바탕으로 금속염으로는 FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, 킬레이트로는 EDTA · 2Na를 사용하여 액상촉매를 제조하였다. EDTA · 2Na 0.03 M을 증류수에 녹인 후 용액의 pH를 9로 조절하였으며 이후 철염 농도를 기준으로 0.03 M의 FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O를 주입하였다. 액상촉매의 안정화와 O<sub>2</sub>에 의한 촉매 산화를 최대한 방지하기 위해 0.024 M ascorbic acid, 0.024 M adipic acid, 0.09 M sodium sulfite를 주입하였으며 이후 완전히 용해될 때까지 교반한 후 사용하였다. 사용 전 액상촉매의 pH를 8.0으로 조절하였으며 pH 조절을 위해 1 N의 NaOH와 HCl을 사용하였다.

### 2.3. 실험방법

액상촉매를 bench 반응기 하단 및 pilot 반응기의 tower sump에 투입한 다음 운전온도 35℃, O<sub>2</sub> 농도 4 vol.%의 조건에서 실험을 진행하였다. Pilot 실험에 앞서 Fig. 2와 같은 반응기를 이용해 bench 실험이 이루어졌으며 pilot 실험은 Fig. 3의 장치를 이용하여 진행되었다. Bench 반응기는 NO와 SO<sub>2</sub> 가스를 공급하기 위해 최대 유량범위가 각각 300 mL/min, 3 L/min인 MFC를 사용하였으며 공기 펌프와 질소가스를 이용하여 유입가스 유량 및 NO와 SO<sub>2</sub> 가스의 농도, O<sub>2</sub> 가스의 농도를 조절하였다. 반응면적의 증가를 위해 크기가 15.8 mm인 SUS 재질의 층진물통을 반응기 내에 층진하였으며 층진 높이를 45~90 mm로 조절하였다. 아크릴로 구성된 반응기의 직경은 90 mm, 높이는 320 mm이었으며 침전된 CaSO<sub>3</sub>와 CaSO<sub>4</sub>, 기타 협잡물에 의해 층진층, 노즐 등

의 막힘 현상을 방지하기 위해 침전필터를 설치하여 입자상 물질을 제거하였다. Pilot 장치는 반응기, filter press, bath, control box 등으로 구성되어 있으며 반응기는 아크릴 재질로 내경은 0.18 m, 외경은 0.20 m이고 전체 높이는 2.25 m이다. 충전물은 25.4 mm 크기의 폴리프로필렌 재질의 pall ring을 사용하였다. 전체적으로 3단 구조를 가지고 있으며 각각의 높이는 0.60 m이었으며 반응기내 가스의 이동은 유입압력에 의해 이루어졌다. Filter press는 bath에서 투입된  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 황산화물의 반응에 의해 형성된 염 및 기타 협잡물을 제거하기 위해 설치되었으며 2개의 bath는 각각  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 촉매안정제가 저장되어 있으며 각 물질은 정량펌프를 이용하여 반응기내 tower sump로 주입되었다. 두 개의 tower sump는 서로 연결되어 1단 및 2, 3단 반응기에서 분사된 액상촉매가 서로 혼합될 수 있도록 하였다. 가스의 유입농도와 반응 후 유출농도는 TOXIC GAS MONITOR(PGM-35)와 검지관(Gastec Co.) 및 Green Line MK2(Eurotron, Italy)를 이용하여 측정하였다.

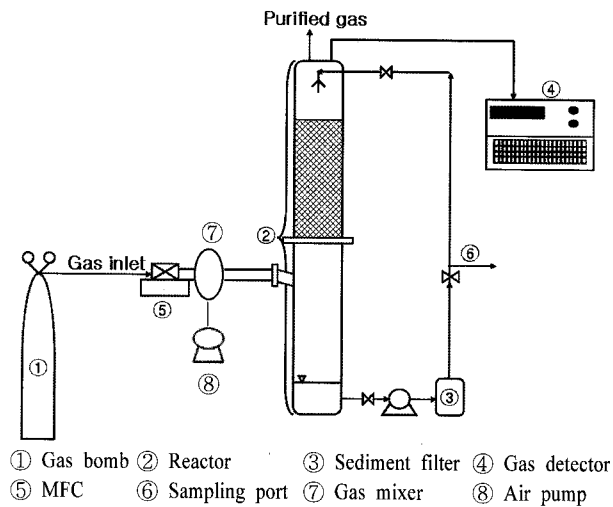


Fig. 2. Flow diagram of bench reactor.

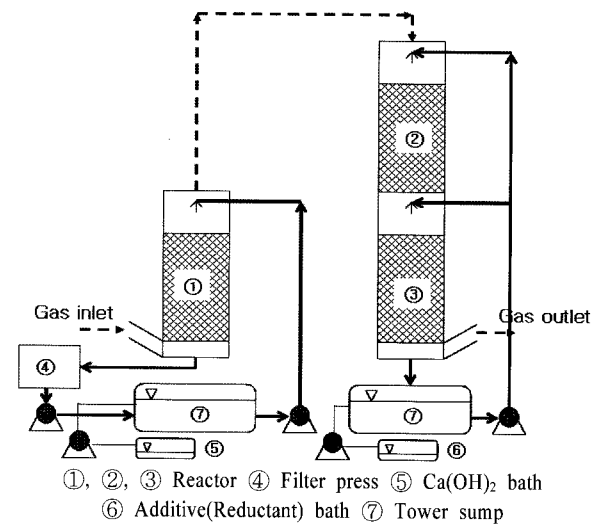


Fig. 3. Flow diagram of pilot reactor.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Bench test

##### 3.1.1. 충전층 높이의 영향

액상촉매를 이용한  $\text{SO}_2/\text{NO}$  동시제거에 있어 충전층 높이의 영향을 조사하였다. 충전층 높이는 45 mm, 90 mm이었으며 사용된 충전물은 크기가 15.8 mm인 SUS 재질의 pall ring 이었으며 결과는 Fig. 4와 같다.

실험결과  $\text{SO}_2$ 의 경우 충전층 높이와 상관없이 99% 이상의 높은 제거효율을 보이는 것으로 나타났다. NO 가스의 경우 충전층의 높이가 45 mm에서 90 mm로 증가하면 제거율도 이에 비례해 증가하는 것으로 나타났다.  $\text{SO}_2$ 의 경우 물에 대한 용해도가 높아 액상촉매에 쉽게 용해되기 때문에 높은 제거효율을 보이는 것이며 NO의 경우 충전층 높이가 증가함에 따라 액상촉매와의 반응시간, 즉 EBCT(empty bed contact time)가 증가해 제거율이 증가하는 것으로 판단된다. 하지만 적정 범위 이상의 충전물 높이는 충전층에 수로를 발생시켜 운전효율을 떨어뜨리기 때문에 적정 충전물 높이를 산출하는 것이 필요하다고 판단하였다.

##### 3.1.2. 기체유량의 영향

45 mm의 충전층 높이에서 기체유량의 영향을 조사하였다.  $\text{SO}_2$ 와 NO의 제거를 위해 0.5 L/min의 유량으로 습식촉매를 분사했으며  $\text{SO}_2$ 와 NO는 각각 90 mL/min, 10 mL/min의 유량으로 유입되었다. 공기펌프와 질소가스를 이용하여 가스의 유입유량을 10 L/min, 7.6 L/min, 4.5 L/min으로 조절한 후 기체유량의 영향을 살펴보았으며 실험결과는 Fig. 5, 6과 같다.

$\text{SO}_2$  제거율은 유입기체의 유량에 무관하게 360분 운전동안 98% 이상의 높은 제거효율을 나타내고 있으나 NO 제거율의 경우 전체적으로 10 L/min의 가스유속일 때 제거효율이 가장 우수한 것으로 나타났다. 운전 개시부터 240분까지는 제거율의 차이가 두드러지게 나타나지 않았지만 이후 시간의 흐름에 따라 제거율의 차이가 발생하는 것으로 확인되었다. 이 같은 결과는 기체 유량의 증가에 따라  $\text{SO}_2$ , NO의 농도가 감소하기 때문인 것으로 판단되었으며  $\text{SO}_2$ 의 경우 액상촉매에 의해 쉽게 제거되는 것으로 확인되었다. 따라서 이후 실험은 NO 제거에 초점을 맞추어 진행하였다.

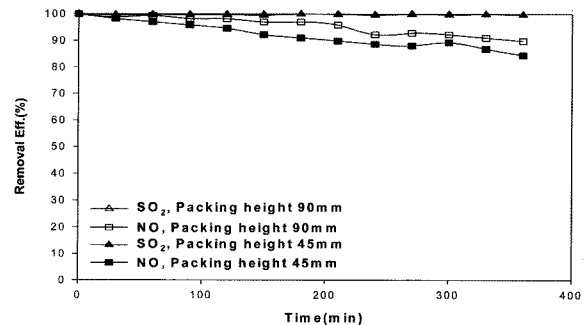
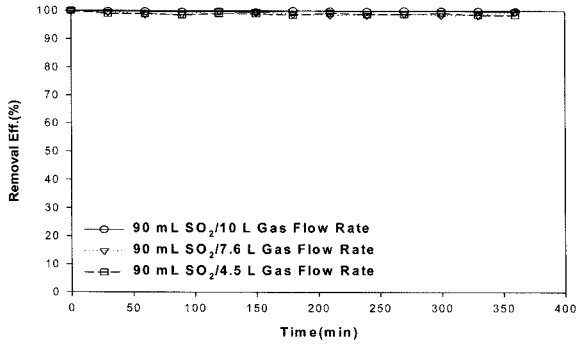
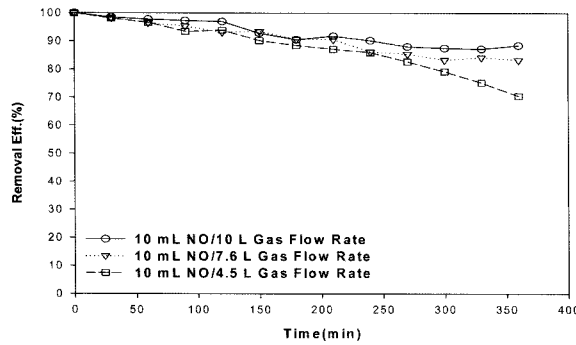


Fig. 4. Effect of packing height on the  $\text{SO}_2/\text{NO}$  simultaneous removal using Fe(II)-EDTA: Fe(II)-EDTA 0.03 M, ascorbic acid 0.024 M, adipic acid 0.024 M, sodium sulfite 0.09 M,  $\text{SO}_2$  850 ppm, NO 130 ppm,  $\text{O}_2$  4%, pH 8, 35°C.



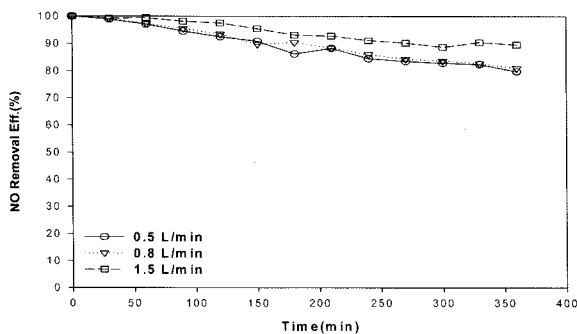
**Fig. 5.** Effect of gas flow rate on the SO<sub>2</sub> removal using Fe(II)-EDTA: Fe(II)-EDTA 0.03 M, ascorbic acid 0.024 M, adipic acid 0.024 M, sodium sulfite 0.09 M, SO<sub>2</sub> 90 mL/min, O<sub>2</sub> 4 %, pH 8, 35°C.



**Fig. 6.** Effect of gas flow rate on the NO removal using Fe(II)-EDTA: Fe(II)-EDTA 0.03 M, ascorbic acid 0.024 M, adipic acid 0.024 M, sodium sulfite 0.09 M, NO 10 mL/min, O<sub>2</sub> 4%, pH 8, 35°C.

**3.1.3. 촉매유량의 영향**

촉매 유량에 따른 SO<sub>2</sub>, NO의 제거효율을 실험하였다. 충전층의 높이는 45 mm이었으며 SO<sub>2</sub>와 NO를 제거하기 위해 액상촉매를 0.5 L/min, 0.8 L/min, 1.5 L/min의 유량으로 분사하였다. SO<sub>2</sub> 농도는 850 ppm, NO의 농도는 130 ppm이었으며 이때 유입 가스유량은 0.02 m/s이었다. 앞선 실험에서 SO<sub>2</sub>의 경우 98% 이상의 높은 제거효율을 보였기 때문에 NO의 제거율만을 조사하였으며 실험결과를 Fig. 7과 같다.



**Fig. 7.** Effect of catalyst flow rate on the NO removal using Fe(II)-EDTA: Fe(II)-EDTA 0.03 M, ascorbic acid 0.024 M, adipic acid 0.024 M, sodium sulfite 0.09 M, SO<sub>2</sub> 850 ppm, NO 130 ppm, O<sub>2</sub> 4%, pH 8, 35°C.

실험결과 촉매유량이 많을수록 제거율이 우수함을 볼 수 있었다. 운전개시 후 30분까지 제거효율의 차이가 발생하지 않지만 60분 후부터 제거율의 차이가 발생하는 것으로 확인되었다. 다만 0.5 L/min, 0.8 L/min의 촉매유량에서는 제거효율의 차이가 두드러지게 나타나지는 않았다. 360분 운전 후 촉매유량에 따른 제거효율의 차이는 1.5 L/min, 0.8 L/min, 0.5 L/min에서 각각 79%, 81%, 90%로 나타났다.

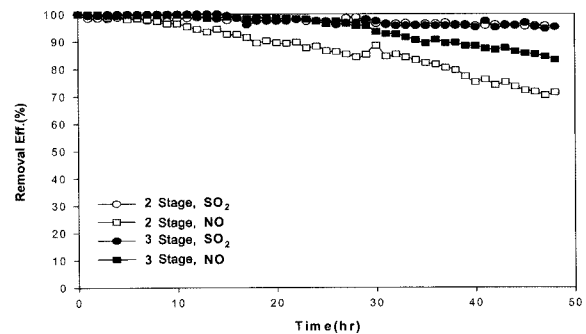
**3.2. Pilot test**

Bench test의 결과를 바탕으로 pilot test를 진행하였다. NO의 효율적인 제거를 위해 스크러버의 높이를 통상적으로 사용되는 높이보다 높게 만들었으며 스크러버 내 충전층의 높이도 이에 비례해 높게 설치하였다. Peter Harriott에 의하면 습식공정으로 NO를 제거하기 위해서는 NO 흡수탑의 높이가 일반적인 SO<sub>2</sub> 흡수탑 높이의 30배 정도가 되어야 효과적이었으며 흡수탑 직경과 충전층 높이로는 약 1:4 정도의 비율을 제시하였다.<sup>8)</sup> 또한 formic acid의 경우 NO를 N<sub>2</sub> 가스로 환원시키는 역할을 하기 때문에 일정량의 formic acid를 추가하였으며<sup>9)</sup> 충전탑 높이 외에 습식촉매 유량과 유입 기체 유량 등에 변화를 주어 최적 운전조건을 찾기 위한 실험을 진행하였다.

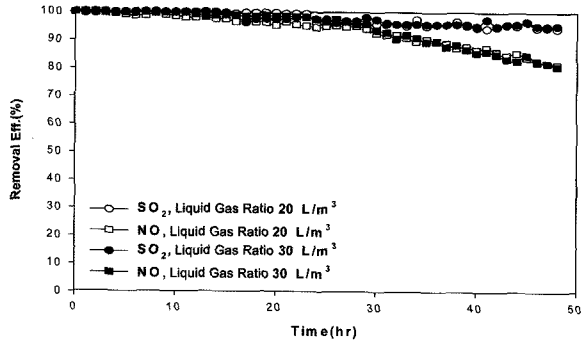
**3.2.1. 반응기 단수의 영향**

SO<sub>2</sub>/NO의 동시제거에 있어 스크러버 운전단수의 영향을 실험하였다. 스크러버 1단의 높이는 0.60 m이었으며 충전층의 높이는 0.50 m이었다. 가스유속과 액체-기체비는 각각 0.33 m/s, 30 L/m<sup>3</sup>로 조절하였다. 액체-기체비의 경우 일반적으로 사용하는 값보다 상당히 큰데 이는 액상촉매에 NO의 흡착이 쉽게 이루어지지 않기 때문에 충분한 흡착 site를 제공하기 위해서였으며 이후 적정 액체-기체비를 산출하기 위한 실험을 추가로 진행하기로 하였다. SO<sub>2</sub>와 NO의 농도는 각각 1,850 ppm, 340 ppm이었으며 실험결과를 Fig. 8과 같다.

실험 결과 SO<sub>2</sub>의 경우 반응기 운전단수와 상관없이 95% 이상의 높은 제거율을 가지는 것으로 나타났다. 이는 SO<sub>2</sub>의 경우 반응기내에서 액상촉매의 분사가 확실히 발생한다면 높



**Fig. 8.** Effect of number of transfer unit on the SO<sub>2</sub>/NO simultaneous removal using Fe(II)-EDTA: Fe(II)-EDTA 0.03 M, ascorbic acid 0.024 M, adipic acid 0.024 M, sodium sulfite 0.09 M, SO<sub>2</sub> 1850 ppm, NO 340 ppm, formic acid 0.167 M, O<sub>2</sub> 4%, pH 8, 35°C.



**Fig. 9.** Effect of liquid gas ratio on the SO<sub>2</sub>/NO simultaneous removal using Fe(II)-EDTA(1): Fe(II)-EDTA 0.03 M, ascorbic acid 0.024 M, adipic acid 0.024 M, sodium sulfite 0.09 M, SO<sub>2</sub> 1867 ppm, NO 350 ppm, formic acid 0.167 M, O<sub>2</sub> 4%, pH 8, 35°C.

은 용해도로 인해 쉽게 제거됨을 나타내고 있다. 하지만 NO의 경우 2단으로 운전할 경우 48시간 후 72%의 제거율을 나타냈으나 3단으로 운전할 경우 83%의 제거율을 보여 3단으로 운전할 시 약 9%의 제거효율 증가가 이루어지는 것으로 나타났다. 따라서 NO 가스의 경우 Scrubber와 Packing bed의 높이를 높여 EBCT를 증가시키면 제거율 향상이 가능하다고 판단되었다.

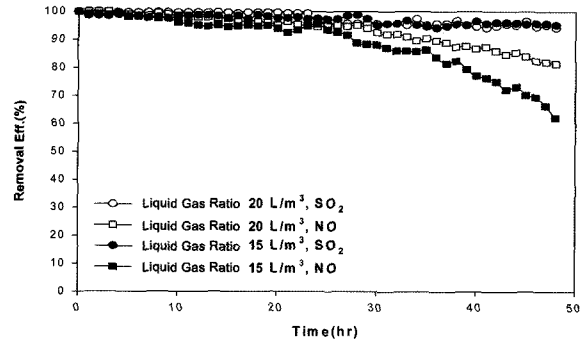
**3.2.2. 액체-기체비의 영향**

SO<sub>2</sub>/NO의 동시제거에 있어 액체-기체비의 영향을 실험하였다. 액체-기체비의 영향을 명확히 살펴보기 위해 스크러버는 2단만 가동되었으며 이때 가스유속은 0.33 m/s이었고 액체-기체비는 20 L/m<sup>3</sup>, 30 L/m<sup>3</sup>로 조절하였다. SO<sub>2</sub>와 NO의 농도는 각각 1867 ppm, 350 ppm이었다. 실험결과는 Fig. 9와 같다.

48시간 운전 결과 SO<sub>2</sub>의 제거율은 액체-기체비에 상관없이 94% 이상의 고효율을 보이는 것으로 확인되었다. NO의 제거율 특성을 살펴보면 48시간 운전 후 액체-기체비가 20 L/m<sup>3</sup>에서 30 L/m<sup>3</sup>로 50% 증가했음에도 불구하고 약 81%의 제거효율을 보여 액체-기체비 증가에 따라 효과가 미비한 것으로 관찰되었으며 제거효율의 경향성에도 큰 차이가 없음을 확인할 수 있었다. 그리고 이 같은 결과는 다음과 두 가지 측면에서 해석될 수 있을 것이다.

첫째, NO를 제거하는데 있어서 액체-기체비보다는 스크러버의 높이가 중요함을 나타낸다. 앞서 진행한 운전단수의 영향을 보면 20 L/m<sup>3</sup>의 액체-기체비에서 NO의 제거율은 운전단수에 비해해 증가함을 볼 수 있었다. 그러나 반응기 운전단수가 2단으로 동일할 때 액체-기체비가 NO의 제거율에 큰 영향을 미치지 못한 실험결과는 스크러버의 높이가 NO의 제거에 있어 중요한 운전인자임을 보여주는 것이다.

둘째, 본 연구의 스크러버 운전에 있어 20 L/m<sup>3</sup>의 액체-기체비가 충분하기 때문에 이 보다 큰 액체-기체비와 큰 차이를 나타내지 않을 수 있다. 따라서 SO<sub>2</sub> 및 NO 동시제거 스크러버의 적정 액체-기체비를 찾기 위한 추가적인 실험을 진행하였다.



**Fig. 10.** Effect of liquid gas ratio on the SO<sub>2</sub>/NO simultaneous removal using Fe(II)-EDTA(2): Fe(II)-EDTA 0.03 M, ascorbic acid 0.024 M, adipic acid 0.024 M, sodium sulfite 0.09 M, SO<sub>2</sub> 1867 ppm, NO 350 ppm, formic acid 0.167 M, O<sub>2</sub> 4%, pH 8, 35°C.

가스유속은 앞선 실험과 동일하게 0.33 m/s이었으며 액체-기체비는 20 L/m<sup>3</sup>과 15 L/m<sup>3</sup>로 변화를 주었다. SO<sub>2</sub>와 NO의 농도는 각각 1841 ppm, 345 ppm이었으며 실험결과는 Fig. 10과 같다.

NO의 제거율을 살펴보면 액체-기체비가 20 L/m<sup>3</sup>일 경우 48시간 운전 후 약 81%의 제거효율을 보이고 있으나 액체-기체비가 15 L/m<sup>3</sup>일 경우 63% 정도의 제거율을 보여 약 18%의 제거효율 감소가 발생하는 것으로 나타났다. 따라서 앞선 실험 결과와 종합해보면 액체-기체비 증대로 인한 효율증대 효과를 얻을 수 있는 액체-기체비는 20 L/m<sup>3</sup>이라고 판단할 수 있었다.

**4. 결론**

본 연구에서는 배기가스 중에 포함되어 있는 SO<sub>2</sub>/NO 가스를 동시에 제거할 수 있는 기술개발을 위해 bench 및 소규모 pilot 실험이 진행되었다.

- 1) 사전에 연구된 액상촉매를 이용하여 bench 실험을 진행한 결과 SO<sub>2</sub>의 경우 실험 조건에 상관없이 98% 이상을 높은 제거효율을 가지는 것으로 확인되었다. 그러나 NO의 경우 충전층 높이가 증가 할수록, 동일한 NO 유입량을 기준으로 기체 유량이 증가 할수록, 촉매분사량이 증가할수록 제거효율이 증가하는 것으로 나타났다.
- 2) 액상촉매를 이용한 SO<sub>2</sub>/NO 동시제거 스크러버 개발을 위해 소규모 pilot 시스템을 설계 및 제작하였다. 시스템은 내경 18 cm, 높이 60 cm의 3단 구조를 가진 반응기로 구성되어 있으며, NO 제거를 위해 통상적으로 사용되는 것보다 반응기 높이 및 충전높이가 높도록 제작하였으며 유입공기 내 입자상 물질과 운전 과정에서 발생하는 염 및 협잡물을 제거하기 위한 filter press, 액상촉매에 용해된 SO<sub>2</sub>를 제거를 위한 Ca(OH)<sub>2</sub> 주입용 bath, 촉매 안정제 주입용 bath 등으로 구성되어 있다.
- 3) Pilot 실험을 진행한 결과 SO<sub>2</sub>는 실험 조건에 상관없이 95% 이상의 높은 제거효율을 가지는 것으로 확인되었다. 하

지만 NO의 경우 2단 스크러버 운전 시 3단 운전보다 약 9%의 제거효율 감소가 나타나는 것으로 관찰되었으며 이때 제거율은 각각 72%, 83%이었다. 또한 NO 제거를 위한 최적 액체-기체비는 20 L/m<sup>3</sup>로 나타났으며 이때 제거율은 81%로 확인되었다.

4) 본 실험의 경우 운전온도를 35℃로 고정하여 진행하였으나 현장설비에서 발생하는 배가스와 비교해 상당히 낮은 수준이다. 따라서 35℃ 보다 높은 온도조건을 대상으로 추가적인 연구가 이루어져야 할 것이다.

## 사 사

본 연구는 산업자원부와 한국산업기술재단에서 시행한 지역혁신인력양성사업에 의해 진행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Dalton, S. M., "Evolution of Flue Gas Desulfurization Design Reagent Change in the U.S.A.," *Symp. Energy & Environ.*, Pargue, Czechoslovakia, pp. 20(1992).
2. Frank, N. W., Miller, G. A., and Reed D. A., "Operation and Testing a Combined SO<sub>2</sub> and NO Removal Facility," *Environmental Progress*, **6**(3), pp. 177(1987).
3. Chana, S. G., Little John, D., and Liu, D. K., "Use of Ferrous Chelates of SH-Containing Amino Acids and Peptides for the Removal of NOx and SO<sub>2</sub> from Flue Gas," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**(11), pp. 2156(1988).
4. 김성민, 김교선, "저온플라즈마 공정에 의한 효율적인 탈황 탈질 공정 연구," *한국공업화학회지*, **7**(2), 603(2003).
5. 이형근 외, "배기가스로부터 SOx와 NOx의 동시제거를 위한 고효율공정 기술 개발(I)," *한국에너지 기술 연구소* (1992).
6. Demmink, J. F., Gils, I. C. F., and Beenackers, A., "Absorption of Nitric Oxide into Aqueous Chelates Accompanied by Instantaneous Reaction," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, pp. 4914(1997).
7. 차진명 외, "액상 균일질 촉매를 이용한 SO<sub>2</sub>/NO 동시처리 기술개발," *산업자원부*(2005).
8. Harriott, P., "Simultaneous Removal of NO and SO<sub>2</sub> in Packed Scrubbers or Sprat Towers," *Environmental progress*, **12**, pp. 110(1993).
9. Robert, H. H., "Process for removing SOx and NOx compounds from gas streams," *United States Patent*, 19, Number 4,597,954(1986).