J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 31, No. 1. March, 2014. 159~166
ISSN 1225-9098 (Print)
ISSN 2288-1069 (Online)
http://dx.doi.org/10.12925/jkocs.2014.31.1.159

중소형 선박의 SO_X/NO_X 동시제거를 위한 습식세정시스템

차유정[a] · 이주열[a,b] · 하태영[a] · 박병현[a†]

(주)애니텍 기술연구소[a], 경희대학교 환경응용과학과[b]

(2014년 3월 26일 접수; 2014년 4월 2일 수정; 2014년 4월 4일 채택;)

Simultaneous removal of SO_X and NO_X by wet scrubber at small and medium craft

Yu-Joung Cha[a] · Ju-Yeol Lee[a,b] · Tae-Young Ha[a] · Byung-Hyun Park[a†]

[a]Technology Institute, Anytech Co., Ltd, Sin-Do, Yeongtong-gu, Suwon, Gyeonggi-do, 443-734, Korea
[b]Dept. of Applied Environmental Science, Kyung Hee University, 1732 Deokyoung daero, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, 446-407, Korea
(Received March 26, 2014; Revised April 2, 2014; Accepted April 4, 2014)

Abstract : In recent years, researchers have put a considerable effort to decrease the emission of harmful gaseous pollutants to the atmosphere. In order to remove simultaneously SO_2 and NO_X from the flue gas of small and medium-sized ship, we designed minimal wet scrubber inside a compact multistage modular system. In this study we proceed experiment of elemental technology at each stage of the scrubber. The each stage is oxidation of NO which is the main component of NO_X, and removal of SO_2, respectively. $NaClO_2$ was used to oxidize NO gas, and NaOH was used to remove SO_2 gas. The maximum NO conversion efficiency and the SO_2 removal efficiency are both indicate 100%.

Keywords : Wet scrubber, Absorption, Sodium chlorite, SO_X/NO_X simultaneous removal.

1. 서 론

국제해사기구 (IMO)는 선박에서 발생하는 해양오염 물질 및 배출가스를 규제하고 있다. 2016년부터 현행 2단계에서 3단계 (IMO-Tier-3)로 규제를 강화할 것이 계획되어 있으므로, 국제법 적용시기에 맞추어 관련기술을 개발하는 것이 매우 시급한 실정이다. 대부분의 대형 배출 설비에서 사용되고 있는 처리 공정으로, 알칼리 슬러리를 이용하여 배기가스를 세정하는 습식공정은 SO_2와 분진의 90% 이상을 제거할 수 있다. 그러나 NO_X의 90% 가량을 차지하고 있는 NO는 액상으로의 용해도가 매우 낮아 액상 물질 전달계수가 크게 증가하기 때문에 SO_2나 NO_2와 같이 습식 공정에서 쉽게 제거되지 않는다.

기존의 동시처리기술의 경우, 습식공정과 건식공정을 연계한 공정이 대부분이기 때문에, 부대면

†Corresponding author
(E-mail: grapeman77@hanmail.net)

적이 크고, 초기 투자비용이 많이 들며, 운전비용이 많이 소요된다는 문제점이 있다. SO_X는 습식 세정장치, NO_X는 건식 SCR을 적용하였을 경우 가장 높은 제거효율을 얻을 수 있다. 그러나, 중소형 선박에서 습식/건식 공정을 연계하여 사용하는 것은, 선박 내부의 제한된 면적에 컴팩트한 모듈의 형태로 설치되어야 하는 특수한 상황으로 인해 불가능하다.

용해도가 낮은 NO를 용해도가 높은 다른 NO_X의 형태로 산화시킬 수 있다면, 습식 공정에서의 흡수도는 더욱 높아질 수 있다. 이러한 개념으로 학계에서는 NO를 산화시킬 수 있는 많은 산화성 화합물이 연구되어 왔다. 가능한 NO 산화제는 ClO_2 또는 O_3이다 [1, 2]. 그러나, 이러한 첨가제는 꽤 비쌀 뿐 아니라 기체상태의 장비 운영도 매우 위험하다. 따라서, 액상에 화학 시약을 첨가하는 것이 최근에 널리 사용되어 왔다. NO_X 흡수를 위해 $FeSO_4$, Fe(ll)EDTA, $KMnO_4$, $Co(en)^{3+}$, $NaClO_2$, Na_2SO_3, $FeSO_4/Na_2SO_3$, H_2O_2 와 같은 많은 시약들이 연구되어 왔다 [3-13]. 이들 중, $NaClO_2$가 가장 효과적인 산화제였다. $NaClO_2$는 폐수처리가 쉽고 약산성 조건에서 높은 흡수속도를 갖기 때문에 NO를 제거할 수 있는 산화제로 많이 알려져 있다.

이에, 우리는 NO_X의 주성분인 NO를 산화 및 흡수과정을 통해 제거하기 위하여 첨가제로 $NaClO_2$를 이용하였고, SO_2를 제거하기 위하여 NaOH를 사용하였다. 중소형 선박에서 배기가스의 SO_2/NO_X를 동시에 처리하기 위하여, 내부 설치공간을 최소화한 콤팩트 모듈 방식의 고효율 습식 3단 세정장치 시스템을 고안하였으며, 본 연구에서는 배기가스가 각 단의 스크러버를 통과함에 따라 SO_X/NO_X 동시 제거효율을 높일 수 있도록 각 요소기술을 개발하는 실험적 연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1. 실험장치 구성

본 연구를 통해 추후 최종적으로 개발하고자 하는 기술은 선박에서 발생하는 배기가스가 3단계의 습식 세정장치를 통과하여 SO_X/NO_X 동시 제거가 가능한 장치이며, 본 논문에서는 1단 세정장치를 이용하여 SO_2 및 NO 제거에 대한 사전 연구를 수행하였다. 이를 위해, 자체적으로 실험실 규모의 습식 세정장치를 제작하였으며, 강알카리 분위기에서의 장치의 부식을 방지하기 위해 장치내부의 모든 부품은 스테인리스 강 재질로 제작하였다. 또한, 각 세정장치 내부에는 충전층을 일정 간격을 두어 두 층으로 설치하였고, 미세액적 노즐은 분사각도 120도의 분무노즐을 장착하였으며 주입되는 세정액의 양은 각 세정단에 개별적으로 유량계를 설치하여 확인하였다. 처리가스는 선박엔진에서 주로 발생하는 배기가스 성상으로 혼합하여 주입하고자 5% NO가스와 5% SO_2 가스를 준비하여 개별적으로 MFC(Mass Flow Controller)를 사용하여 혼합 주입하였다. 본 장치에서의 유속은 인버터 제어방식의 송풍기를 설치하여 유량을 조절하였으며, 동시에 유속계(TSI 9515, USA) 를 설치하여 실험유속을 일정하게 유지하고자 하였다.

Fig. 1은 배기가스의 SO_X/NO_X를 동시에 제거하는 3단 습식세정장치의 단계별 제거시스템의 개념도를 나타낸 것이며, 각 단계의 세정장치에서 진행되는 기능 및 화학반응은 다음과 같다.

1단 : 엔진배출 SO_X 제거를 위한 세정단계 (NO 산화 및 NO_2 제거가 일부 진행됨)

$$SO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$
$$NO + NO_2 + 2NaOH \rightarrow 2NaNO_2 + H_2O$$
$$2NO_2 + 2NaOH \rightarrow NaNO_2 + NaNO_3 + H_2O$$

2단 : 엔진배출 NO산화를 위한 산화단계 (잔여 SO_X 제거가 일부 진행됨)

$$NO + 2NaClO_2 \rightarrow NaCl + NaClO_3 + NO_2$$
$$5SO_2 + 2NaClO_2 + 6H_2O \rightarrow 5H_2SO_4 + H_2O$$
$$NO_2 + 2NaClO_2 \rightarrow NaCl + NaClO_3 + NO_2$$

3단 : 산화된 NO_2 제거를 위한 세정단계 (잔여 SO_X 제거가 일부 진행됨)

$$NO + NO_2 + 2NaOH \rightarrow 2NaNO_2 + H_2O$$
$$SO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$

Fig. 2는 배기가스의 SO_X/NO_X를 동시에 제거하는 1단 습식세정장치의 (a) 장치 내 가스 흐름도, (b) 장치 내부의 각 부품 및 역할을 도식화하여 나타내었다. 처음 제작한 큰 사이즈의 습식세정장치(40 cm x 30 cm x 110 cm)를 이용하여

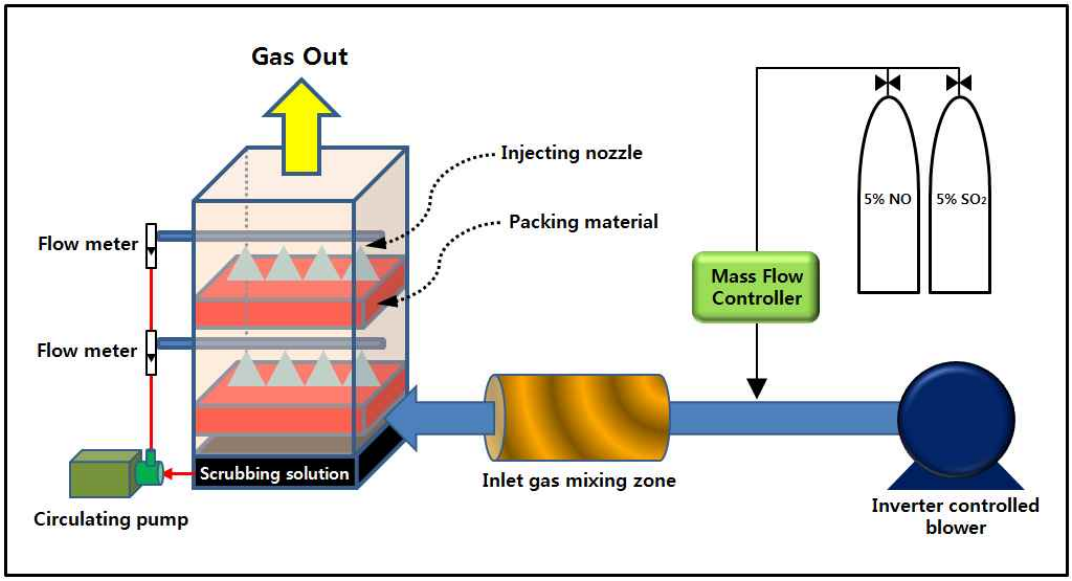

Fig. 1. schematic diagram of experimental setup

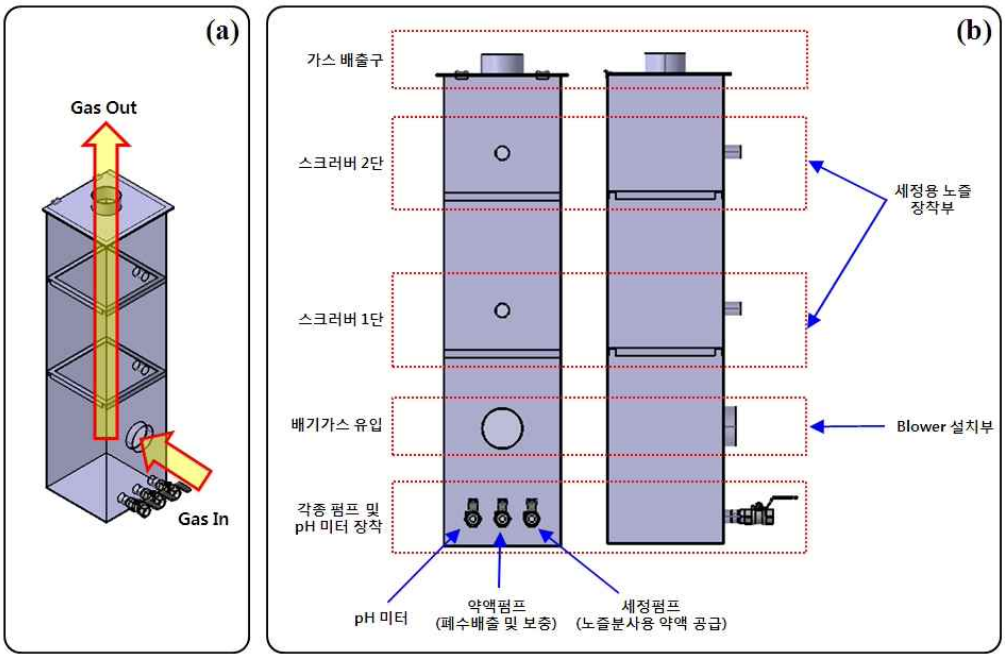

Fig. 2. Schematic diagram of a 1-stage wet scrubber for combined removal of SO_2 and NO from simulated flue gas; (a) The flow diagram of gas (b) The individual part critical characteristic and function.

모의실험을 해 본 결과, NO 가스의 소모량이 지나치게 많고 세정액 역시 상당한 양이 소모되므로, 추후에 계속적으로 많은 실험을 하기에는 경제적으로 낭비되는 경향이 있으며 부적합한 실험조건이라 판단하였다. 이에, 습식세정장치 자체의 사이즈를 줄여, 가로16 cm, 세로 16 cm, 높이 40 cm의 소형 습식세정장치를 제작하여 본 실험을 진행하였다.

2.2. 세정액 제조

습식세정장치 내부에 유입될 세정액의 농도를 결정하기 위하여, $NaClO_2$ 수용액과 NaOH 수용액의 pH를 측정하였다. 수용액 제조에 사용된 출발 물질은 각각 $NaClO_2$ (Sodium chlorite, 78%)와 NaOH (Sodium hydroxide, 50%)이며 측정한 각 농도별 pH를 Table 1.에 나타내었다. 본격적인 실험에 앞서, $NaClO_2$ 30 wt% 수용액을 제조하여 선행실험을 해보았더니, 하루 뒤, 폴링 충전층과 노즐 및 습식세정장치 내부에 하얀색의 이물질이 남아 단단하게 굳은 것을 확인할 수 있었다. 농도가 지나치게 높아 추후실험을 포함한 현장 적용 시, 노즐의 막힘 현상 및 여러가지 문제점이 나타날 것으로 예상되어, 저농도인 1 wt%부터 실험해보기로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. $DeNO_X$ 테스트

$NaClO_2$ wt% 수용액을 제조하여 0.33 m^3/min과 1 m^3/min의 유량으로 실험한 결과, 모의 배기가스 NO의 산화반응은 일어나지 않았다. 세정액의 농도가 지나치게 낮은 것에 기인한 결과라 생각하여, 10 wt%의 $NaClO_2$ 수용액을 제조하여 실험하였다. 이 때의 NO 가스의 MFC 유량은 5 l/min, 송풍기 유량은 0.33 m^3/min으로 테스트하였으며 그 결과, 후단 배기가스 중 NO 가스의 농도는 시간이 지남에 따라 점차 감소하여 26분 만에 0 ppm을 나타내었다. 반면, NO_2 가스의 농도는 반응 경과시간 1분이 되자, 5 ppm을 나타내었고, 시간이 지남에 따라 점차 증가하여 NO 가스와 반대의 경향을 나타내었다. 다른 조건은 동일하게 두고, NO 가스의 MFC 유량만 7 l/min으로 변화를 주어 실험을 진행하였다. 시간 경과에 따른 NO_2 가스와 NO 가스의 농도변화를 측정한 결과, 후단 NO 가스의 농도는 시간이 지남에 따라 점차 감소하여 12분 만에 0 ppm을 나타낸 반면, NO_2 가스의 농도는 시간이 지남에 따라 점차 증가하여, 앞서 실험한 결과와 동일한 경향을 보여주었다. 습식세정장치 내에 유입되는 NO 가스의 유량이 증가하자, NO 가스가 제거되는 시간이 단축됨을 확인할 수 있었다. 보다 정확한 경향성을 확인하기 위하여, 송풍기의 유량을 9 l/min으로 더욱 높여 시간경과에 따른 NO_2/NO 가스의 농도변화를 측정하였다. 마찬가지로 NO_2 가스는 시간이 경과함에 따라 농도가 증가했으며, NO 가스는 점차 감소하여 10분 만에 0 ppm을 나타내었다. 습식세정장치 내에 유입되는 NO 가스의 유량이 산화효율 100 %에 이르기까지 걸리는 시간에 큰 영향을 미치고 있음을 확인할 수 있었다. NO MFC 유량이 5 l/min, 7 l/min, 9 l/min 로 증가할수록 산화하는데에 걸리는 시간은 각각 26분, 12분, 10분으로 단축되었다. Chien 등 [11] 에 따르면, 높은 NO 농도는 낮은 NO농도보다 더 높은 DeNOx 효율 달성을 촉진시킨다. 그러므로 NO 가스 유량이 높을수록 전환(산화)효율이 100 %에 도달하는 시간이 오히려 단축된 것으로 판단되었다. 유량을

Table 1. pH in accordance with the concentration of the aqueous solution $NaClO_2$ and NaOH.

$NaClO_2$ Con.	0.39 wt%	0.78 wt%	3.9 wt%	7.8 wt%	15.6 wt%	23.4 wt%	31.2 wt%	39 wt%
$NaClO_2$(pH)	10.38	10.96	11.03	11.26	11.54	11.69	11.84	11.99
NaOH Con.	0.25 wt%	0.5 wt%	2.5 wt%	5 wt%				
NaOH (pH)	12.75	13.08	13.60	13.79				

달리하여 실험했던 결과를 종합하여, 반응시간 경과에 따른 각 유량별 NO 가스의 전환효율을 Fig. 3에 나타내었다.

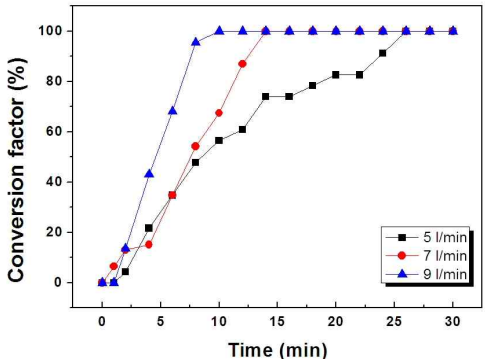

Fig. 3. The conversion factor (%) of NO removal with various NO gas flow rate.

본 연구는 실제 현장에서 사용될 것을 대비해 우선적으로 모의실험을 하는 것인데, 실제로 강과 바다 위에서 항해하는 중소형 선박은 엔진을 가동 중에 있을 것이므로 그 유량이 크다. 때문에 실제 현장과 유사한 환경을 조성하기 위해, 다른 조건은 모두 그대로 둔 채 송풍기의 유량을 더욱 높여 실험을 진행하였으며, NO 가스의 유량은 산화효율이 높아 NO의 제거시간이 가장 짧았던 9 l/min를 선택하였다. 그 결과, Fig. 4에 표시된 그래프에 나타난 바와 같이, NO의 전환(산화)율은 기존의 100 %에 훨씬 못 미치는 것으로 나타났다. 이는, 기존의 낮은 송풍기유량 하에서는 NO 가스가 습식세정장치 내에서 긴 체류시간을 가짐으로써 스프레이 노즐에서 분사되는 세정액과의 접촉시간이 충분하였던 것이, 송풍기의 유량이 커짐으로 인하여 분사되는 세정액과 NO 가스의 접촉시간이 짧아져, 모두 산화될 만큼 충분히 접촉하지 못한 것에 기인한 것으로 판단된다.

이를 해결하기 위하여, 우리는 세정액의 pH에 변화를 주었다. Jin 등 [14, 15]에 따르면 $NaClO_2$ 는 산성조건에서 산화되어 ClO_2 가 생성되며, 이 가스가 NO를 NO_2 로 산화시킨다. 따라서 $NaClO_2$ 수용액의 pH를 현재의 알칼리상태에서 약산성 상태로 만들어주기 위하여 기존의 $NaClO_2$ 용액에 H_2SO_4 을 첨가하는 방법을 선택하였다. Fig. 4에서 보여주듯 75 %의 산화효율을 나타내었던 실험조건과 모두 동일한 조건하에서, 10 wt%의 $NaClO_2$ 용액에 H_2SO_4 을 0.15 wt% 첨가하여 보았다. 그 결과, NO의 제거효율은 반응시작 1분 만에 100 %로 증가하였으며, 시간경과에 따른 NO의 산화 효율을 Fig. 5에 나타내었다.

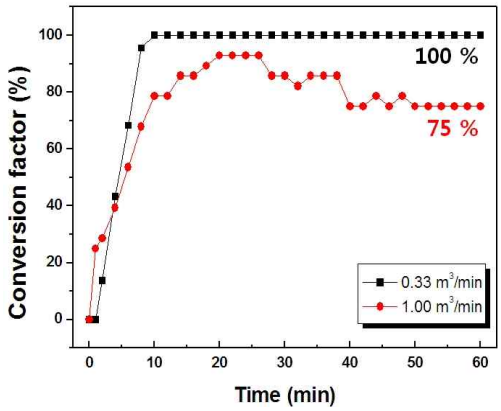

Fig. 4. The conversion factor (%) of NO removal with various air flow rate.

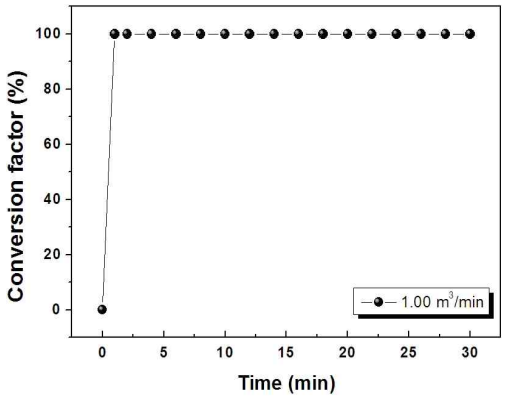

Fig. 5. The conversion factor (%) of NO removal with the aqueous solution $NaClO_2$ add 0.15 wt% H_2SO_4.

3.2. $DeSO_X$ 테스트

SO_2 의 제거를 위한 세정액으로 NaOH를 사용하였고, 농도는 0.25 wt%로 진행하였으며 농도의 측정은 가스센서가 아닌 검지관으로 하였다. 송풍기 유량은 NO_X 실험과 동일하게 1.00 m^3/min으로 고정하였고 SO_2 MFC 유량은 370 l/min으로 하였다. 펌프를 가동시키지 않을 경우에는 노즐에서 세정액이 분사되지 않는다. 우리는

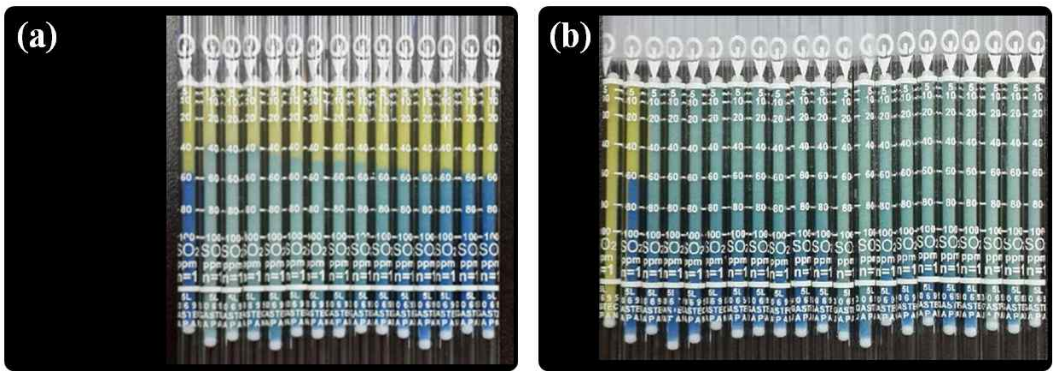

Fig. 6. The gastec of SO_2 passed through (a) poling layer with the aqueous solution 0.25 wt% NaOH, (b) poling layer and sprayed the aqueous solution 0.25 wt% NaOH by nozzle.

노즐에서 분사되지 않을 경우의 결과를 살펴보기 위해, 펌프를 OFF 한 상태에서 제거효율을 확인해보았다. SO_2 의 초기농도는 116 ppm을 나타내었고, 펌프를 가동하지 않았음에도 반응 경과시간 2분만에 56.9 % 의 제거효율을 나타내었으며, 이후 점차 SO_2 농도가 증가하여 반응시간 44분만에 다시 116 ppm을 나타내었다. 이렇듯, 노즐을 통해 세정액이 분사되지 않았음에도 이러한 약간의 제거효율을 나타낸 것은, 처음 세정액을 습식세정장치 내에 유입 시 폴링으로 충전된 폴링층의 겉표면에 묻어있던 세정액과 SO_2 가스가 접촉하여 반응한 결과라고 생각된다. 당시 측정한 검지관을 Fig. 6 (a) 에 나타내었다.

이와 동일한 실험 조건에서, 펌프를 ON 한 상태에서 실험을 진행하였다. 초기농도는 116 ppm으로 동일하였고, 펌프와 노즐의 작동으로 인하여, 펌프를 가동한 지 2분 만에 SO_2 제거효율이 100 %를 나타내었고, 이후 2시간 동안 계속 유지되었다. 노즐이 작동함으로 인하여 습식세정장치를 통과하는 가스에 세정액을 분사시켜주었을 때에, 분사하지 않았을 때에 비해 효율이 상당히 크게 증가하였음을 확인할 수 있었다. SO_2 가스를 제거하기 위해서는 세정과정에서의 화학반응이 중요하지만, 가스와 세정액이 서로 화학반응을 일으킬 수 있도록 해주는 물리적인 접촉 역시 매우 중요함을 알 수 있었다. 펌프를 가동했을 때의 검지관을 Fig. 6 (b) 에 나타내었고, 펌프를 가동했을 때와 가동하지 않았을 때의 후단농도 및 제거 효율을 Fig. 7 에 나타내었다.

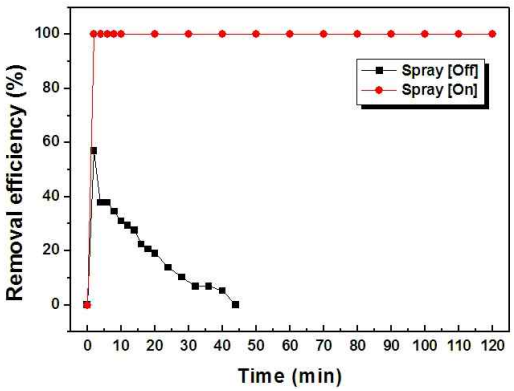

Fig. 7. The concentration and removal efficiency of SO_2 passed through the aqueous solution 0.25 wt% NaOH with spray on/off.

4. 결 론

본 연구는 대형 선박에만 가능했던 오염물질 저감시스템을 중소형 선박에서도 이용 가능하도록 하기위해, 탑재 가능한 사이즈와 기능적인 면을 동시에 고려하였다. 액체에 대한 용해도가 낮아 습식공정에서 이용이 어려웠던 NO가스를 습식공정에 적용시키기 위하여 $NaClO_2$ 용액을 이용해 NO_2 가스로 산화시켰으며, SO_2 가스는 NaOH 용액을 이용하여 반응 시작 후 수분 내에 제거됨을 확인하였다.

엔진가동률이 높은 운항 중인 선박에서 배출되는 배기가스에 적용하기 위해, 송풍기 유량을 증가시키니, NO 의 산화율이 감소되었고, 이를 해결하기 위해, H_2SO_4 0.15 wt%를 첨가하여 용액의 pH를 조절하였다. 75 %에 머물러 있었던 NO의 산화율이 약산성의 조건에서 다시 100 %로 증가함을 확인할 수 있었다.

SO_2 가스 제거 실험 시, 스프레이 분사되는 노즐을 작동시키지 않은 경우에도 약 30분의 짧은 시간동안 약간의 제거효율을 나타내었고, 이는 습식세정장치 중간에 위치한 폴링 충전층의 존재로 인하여, SO_2 가스가 세정액이 묻은 폴링들을 통과하며 액적과 물리적 접촉을 한 것에 기인한 것으로 판단된다. 노즐을 작동시켰을 때에는, 2분만에 100 %의 효율을 나타내었으며, 이 결과는 2시간 동안 계속 유지되었다. 노즐을 통해 액이 분사됨으로 인하여 가스와 세정액이 서로 만나 화학반응을 일으킬 수 있도록 해주는 물리적인 접촉이 크게 증가되었기 때문이라 생각된다. 화학반응과 함께 물리적 접촉여부와 접촉시간이 모두 중요한 변수임을 확인할 수 있었다. 이번 연구의 각 요소실험을 통하여, 중소형 선박에서의 SO_X/NO_X 동시처리의 가능성을 확인할 수 있었고, 1단 습식세정장치를 이용한 이번 연구에 이어, 습식세정장치를 3단으로 연결하여 실험을 계속하여 진행할 예정이다.

References

1. Tennessee Valley Authority, State-of-the-art review for simultaneous removal of nitrogen oxides and sulfur oxides from flue gas, ANL/ECT-3, Appendix G, Argonne National Laboratory, Argonne, IL, p. 81-88(1977).
2. S. S. Novoselov, A. F. Gavrilov, V. Yu. Simachev, and V. A. Svetlichnyi, Ozone method of SO_2 and NO_2 from the flue gas of thermal power stations, *Therm. Eng.*, **33**, 496(1986).
3. Y. Zhao, T. X. Guo, Z, Y, Chen, Y. R. Du, Simultaneous removal of SO_2 and NO using $M/NaClO_2$ complex absorbent, *Chem. Eng. J.*, **160**, 42(2010).
4. 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).
5. X. L. Long, Z. L. Xin, M. B. Chen, W. Li, W. D. Xiao, W. K. Yuan, Kinetics for the simultaneous removal of NO and SO_2 with cobalt ethylenediamine solution, *Sep. Purif. Techno.*, **58**, 328(2008).
6. L. Wang, W. R. Zhao, Z. B. Wu, Simultaneous absorption of NO and SO_2 by Fe(ll)EDTA combined with Na_2SO_3 solution, *Chem. Eng. j.*, **132**, 227(2007).
7. 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. B*, **135**, 412(2006).
8. X. H. Xu, S. G. Chang, Removing nitric oxide from flue gas using iron(ll) citrate chelate absorption with microbial regeneration, *Chemosphere*, **67**, 1628(2007).
9. H. Chu, T. W. Chien, S. Y. Li, Simultaneous absorption of SO_2 and NO from flue gas with $KMnO_4/NaOH$ solutions, *Sci. Total Environ.*, **275**, 127(2001).
10. E. B. Myers, T. J. Overcamp, Hydrogen peroxide scrubber for the control of nitrogen oxides, *Environ. Eng. Sci.*, **19**, 321(1992).
11. T. W. Chien, Hsin Chu, Removal of SO_2 and NO from flue gas by wet scrubbing using an aqueous $NaClO_2$ solution, *J. Hazard. Mater. B*, **80**, 43(2000).
12. C. L. Yang, and H. Shaw, Aqueous absorption of nitric-oxide induced by sodium-chlorite oxidation in the presence of sulfur-dioxide, *Environ. Prog.*, **17**(2), 80(1998).
13. B. R. Deshwal, S. H. Lee, J. H. Jung, B. H. Shon, and H. K. Lee, Study on the removal of NO_X from simulated flue gas using acidic $NaClO_2$ solution, *J. Environ. Sci.*, **20**(1), 33(2008).

14. Sada, E., Kumazawa, H., Kudo, I. and Tondo, T. Absorption of NO in Aqueous Mixed Solutions of $NaClO_2$ and NaOH, *Chem. Eng. Sci.*, **33**(1), 315(1978).

15. Kaczur, J. J. Oxidation Chemistry of Chloric Acid in NO_X/SO_X and Air Toxic Metal Removal from Gas Streams, *Environ. Prog.*, **15**(4), 245(1996).