

과산화수소 광분해를 이용한 선박 배가스 내 NO 산화흡수에 관한 연구

이재화¹, 김봉준², 전수빈¹, 조준형¹, 강민경³, 오광중^{1,*}

¹부산대학교 사회환경시스템공학과
46241 부산광역시 금정구 부산대학교로63번길 2

²윈테크
50803 경남 김해시 상동면 동북로 913번길 11-15

³부산대학교 환경연구원
46241 부산광역시 금정구 부산대학교로63번길 2

(2017년 2월 6일 접수; 2017년 7월 11일 수정본 접수; 2017년 7월 11일 채택)

Oxidation and Removal of NO Emission from Ship Using Hydrogen Peroxide Photolysis

Jae-Hwa Lee¹, Bong-Jun Kim², Soo-Bin Jeon¹, Joon-Hyung Cho¹, Min-Kyoung Kang³, and Kwang-Joong Oh^{1,*}

¹Department of Environmental Engineering, Pusan National University
2, Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea

²Wintech
11-15 Dongbuk-ro 913beon-gil, Sangdong-myeon, Gyeongnam 50803, Korea

³Institute of Environmental Studies, Pusan National University
2, Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea

(Received for review February 6, 2017; Revision received July 11, 2017; Accepted July 11, 2017)

요 약

선박 배가스 오염물질에 대한 규제가 강화됨에 따라 한정적인 공간 내에 복합 오염물질을 제어하기 위한 기술로써 습식흡수법은 다양한 오염물질을 동시에 제거할 수 있는 장점을 가지고 있으나 일산화질소의 낮은 용해도로 인한 한계점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 일산화질소를 이산화질소로 산화시켜 용해도를 높임으로써 흡수효율을 증대시키는 방안으로 자외선-과산화수소 산화법을 적용하였다. 자외선을 투사하여 생성되는 수산화라디칼의 양자수율과 과산화수소의 광분해속도는 8 W, 2 M의 최적조건에서 각각 0.8798, 0.6 mol h⁻¹이며, 1000 ppm 일산화질소의 산화효율은 2 M 과산화수소, 체류시간 3 min의 최적조건에서 40%로 나타났다. 회분식 반응기에서 일산화질소 가스의 제거효율은 100, 300, 500, 1000, 1500 ppm으로 초기농도가 증가함에 따라 각각 65.0, 65.7, 66.4, 67.3, 68.1%로 제거효율이 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서 제안하는 산화기술은 습식흡수공정과 연계를 통해 선박 후처리장치로 적용할 수 있다.

주제어 : 선박 배가스, NO 산화, 과산화수소, 광분해

Abstract : Air pollution associated with the NO_x emission from the ship engines is becoming one of the major environmental concerns these days. As the regulations on ship pollutants are strengthened, the wet absorption method, for controlling complex pollutants in a confined space, has the advantage of simultaneously removing various pollutants, but the low solubility of nitrogen monoxide is drawback. In this study, for improving existing denitrification scrubber system, NO oxidation process by hydroxyl radical produced from irradiating UV light on H₂O₂ is suggested and the H₂O₂ decomposition rates and hydroxyl radical quantum yields were measured to find the optimum condition of H₂O₂ photolysis reaction. As a result, the optimum quantum yield and photolysis rate of H₂O₂ were 0.8798, 0.6 mol h⁻¹ at 8 W, 2 M condition, and oxidation efficiency of 1000 ppm NO gas was 40%. In batch system, NO removal efficiency has a range of 65.0 ~ 67.3% according to input gas concentration of 100 ~ 1500 ppm. This results indicate that the scrubber system using hydrogen peroxide photolysis can be applied as air pollution prevention facility of ship engines.

Keywords : Ship emission, NO oxidation, Hydrogen peroxide, Photolysis

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kjoh@pusan.ac.kr; Tel: +82-51-510-2417; Fax: +82-51-517-9574

doi: 10.7464/ksct.2017.23.3.294 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

최근 환경에 대한 관심이 고조되면서 화력발전소, 소각로, 내연기관 등 다양한 오염원으로부터 발생하는 폐가스는 강력한 환경규제의 대상이 되었다. 특히 전 세계 물류량 증가로 인해 전체 화물 운송의 80%를 담당하는 선박이 대기오염의 주요 원인 중 하나로 지목되고 있다. 국제해사기구(international maritime organization, IMO)는 2013년 1월부터 에너지효율 설계지수(energy efficiency design index, EEDI) 규제를 시행하여 이산화탄소 배출량을 통제하였다. 그리고 2015년 6월에는 배출 통제구역(emission control area, ECA)지역에서 0.1%의 황 배출을 통제하였으며, 2020년부터는 전세계 모든 지역에서 0.5%의 배출만이 가능하도록 법을 제정하였다[1-3].

국제해사기구의 Tier 3 규정으로 2016년 1월 1일 이후 건조된 디젤엔진 선박은 배출 통제구역 내에 있는 항구에 정박할 경우 기준치를 초과하는 질소산화물배출에 대해 제재받게 된다. 그 외의 지역에서 운행할 경우 Tier 2의 기준을 적용받게 되며, Tier 3 규정을 따를 경우, Tier 1 규정 대비 약 80%의 질소산화물을 저감하여야 한다[4]. 따라서 세계 각국에서는 선박엔진 오염 배출물질에 대한 규제의 강화 및 다양화됨에 따라 다양한 후처리기술의 최적화에 대한 연구가 수행되고 있다[5].

선박에서 추진과 발전을 위해 주로 사용되는 디젤 엔진은 압축착화 및 희박연소 조건에서 운전되기 때문에 배가스 중 NO_x 와 CO_2 , PM의 농도는 트레이드 오프(Trade-off) 관계를 가진다. 연료의 사용량을 출력으로 나눈 값인 비연료소비율(specific fuel consumption, SFC)을 낮추기 위해서는 NO_x 의 과다발생이 불가피하며, 생성된 NO_x 를 후처리하는 선택적 촉매산화법(selective catalytic reduction, SCR)에 대한 연구가 진행 중이다. 그러나 선박 추진용 대형 디젤 엔진의 경우 배가스 온도가 200~250 °C 수준으로 일반적인 촉매 활성 범위보다 낮아 Tier 3 달성의 걸림돌이 되고 있는 실정이다. 반면 습식스크러버의 경우 SO_x 뿐만 아니라 PM까지 저감할 수 있고, 향후 추가 기술개발을 통해 NO_x 도 제거할 수 있는 잠재성이 있다[6-8].

일반적인 디젤엔진의 배가스 질소산화물은 NO_2 에 비해 NO 가 9배 높게 존재하지만, 물에 대한 용해도는 NO_2 가 약 20배 높기 때문에 NO 를 NO_2 로 산화시킴으로써 습식스크러버의 처리 효율을 높일 수 있는 기술 개발이 필요하다. 이러한 탈질법을 개선하기 위한 방안으로 자외선-과산화수소(UV- H_2O_2) 산화 기술이 있다. 과산화수소의 경우, 강력한 산화력으로 인해 오염물질을 제거하는데 널리 이용되고 있는 물질로, UV를 조사할 경우 빠른 속도로 강력한 산화제인 수산화라디칼(OH^\cdot)을 생성시킬 수 있다. 기존 연구에 따르면 수산화라디칼은 기상의 NO 와 반응하여 NO_2 및 HNO_2 로 산화시킬 수 있으나, 제거효율이 반응 활성종의 양과 반응 접촉시간에 크게 의존하기 때문에 이를 최대화시키기 위한 연구가 필요하다[9-13].

이를 위해 본 연구에서는 과산화수소에 단파장(254 nm)의 자외선을 조사하여 과산화수소의 광분해 속도와 수산화라디칼(OH^\cdot)의 생성속도를 파악하였다. 그리고 lab-scale 공정에

적용하기에 앞서 광분해 및 NO 산화를 위한 최적조건을 선정하고자 하였으며, 선박 배가스와 유사한 농도의 조건에서 체류시간, 과산화수소 농도, 반응 온도에 따른 NO 의 농도 변화를 분석함으로써 산화 효율을 도출하였다. 또한 희박식 반응을 이용하여 NO 산화의 최적조건을 산출하였으며, UV/ H_2O_2 기술에 의한 수산화라디칼 생성 및 NO 산화효율을 검증하였다.

2. 실험방법

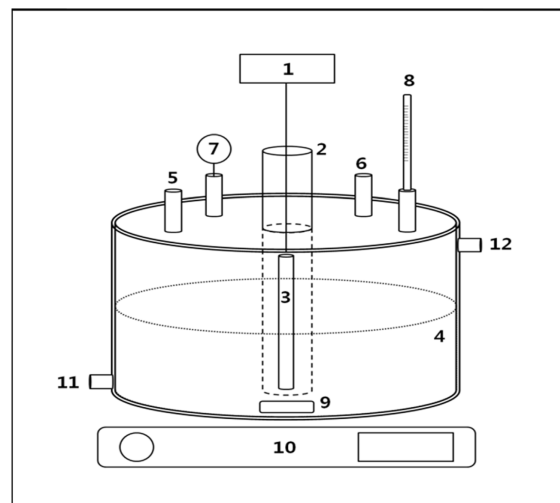
2.1. 시약 및 재료

본 실험에 사용된 산화제는 30% 과산화수소(hydrogen peroxide, OCI Company, Korea)로 초순수 증류수를 이용하여 실험에 사용될 수용액을 제조하였으며, 수산화라디칼 분석을 위해 24% (W/W) 황산티타늄(titanium sulfate, Junsei Chemical, JPN)과 산화제를 반응시켜 UV 흡광도 분석을 수행하였다. 기체흡수에 사용된 NO 및 NO_2 의 순도는 1, 0.1%의 기체로, 99.99% N_2 가스(경동가스, Korea)를 사용하여 농도를 보정하였다.

실험을 위해 주입되는 NO , NO_2 , N_2 가스의 경우 이를 일정한 비율로 공급해 줄 수 있는 질량유량조절기(MFC, Brooks, 5850E, USA)를 이용하여 일정한 농도를 유지시켰으며, 반응 후 배출되는 가스의 경우 NO/NO_2 가스 분석기(MAMOS-200, Madur, EU)를 이용하여 농도를 분석하였다.

2.2. 과산화수소 광분해 및 수산화라디칼 분석

본 실험은 과산화수소에 단파장의 자외선을 조사하여 발생하는 수산화라디칼을 분석하기 위한 실험으로 Figure 1에 반



- | | |
|-----------------------|----------------------|
| 1. Ballast stabilizer | 7. Pressure sensor |
| 2. Quartz tube | 8. Thermometer |
| 3. UV lamp | 9. Magnetic bar |
| 4. Reactor | 10. Magnetic stirrer |
| 5. Gas inlet | 11. Water inlet |
| 6. Gas outlet | 12. Water outlet |

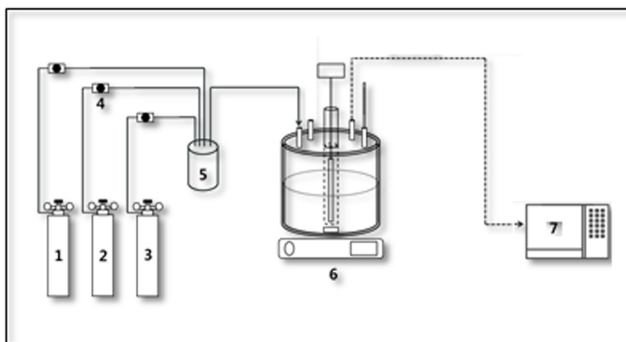
Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus for UV/ H_2O_2 oxidation.

응조를 나타냈다. 반응조의 재질은 파이렉스(pyrex)로 하단에는 마그네틱바를 이용하여 산화제/흡수제의 교반이 원활이 이루어질 수 있도록 하였다. 반응조의 부피는 3,000 mL이며, 반응조 상단으로부터 석영관을 고정시킨 후 내부에 UV lamp 및 안정기를 연결하였다. 반응조의 온도는 증류수 또는 파라핀 오일(paraffin oil)을 항온조에 주입 후 정량펌프를 이용하여 반응조의 이중재킷으로 순환시켰으며, 설치된 온도기록계를 이용하여 설정된 온도를 유지시킬 수 있도록 하였다. 압력계는 실험 중 시스템의 압력을 측정하기 위하여 압력 변환기(M.G.I/MGAMP Series, 오차 ± 0.25%)를 설치하였으며, 여기서 측정된 값들은 A/D 변환기를 통해 컴퓨터에 자동 저장되게 하였다. 반응조는 N₂로 1 h 이상 치환하여 장치 내에 잔류하는 공기를 완전히 제거 후 외부공기를 차단시켰다. 그리고 압력을 대기압과 일치시킨 후 항온조와 2단 워터 재킷을 이용하여 일정 온도로 설정한 후, 과산화수소 2 L를 주입하여 원활한 산화반응이 일어나기 위해 마그네틱 바를 이용하여 50 rpm으로 회전시켰다. 과산화수소의 산화를 위해 반응조 중앙의 석영관에 조건에 맞는 출력의 자외선 램프를 넣고 점등하였다. 이후, 매시간마다 반응기 내부의 과산화수소 1 mL 샘플링 하여 증류수 30 mL, Ti-용액 1 mL를 차례로 섞어 2 min 동안 암실에서 방치 후 UV-VIS 분광법으로 잔여 과산화수도 농도를 측정하였다.

UV-VIS 분광법은 과산화수소농도를 정량적으로 알아보기 위해 과산화수소-티타늄 착물 형성을 이용하여 비교적 낮은 농도의 과산화수소를 분석하는 방법으로 흡광도를 측정하기 위한 Ti용액 50 mL와 진한황산 5 mL으로 이루어진 혼합용액 중 20 mL를 증류수와 혼합하여 1 L 제조하였다[14].

2.3. 일산화질소 산화효율 측정

본 실험은 수산화라디칼의 NO 산화효율을 분석하기 위한 실험으로 반응조는 2.2절의 실험장치와 동일하며, Figure 2에 전체 회분식 실험장치를 나타냈다. 가스는 질량유량조절기를 이용하여 일정한 농도를 유지시켰으며, 반응조에 반응가스를



1. NO gas 5. Mixing chamber
 2. NO₂ gas 6. UV reactor
 3. N₂ gas 7. Gas analyzer
 4. Mass flow controller

Figure 2. Schematic diagram of experiment apparatus for NO oxidation.

Table 1. Experimental conditions of NO oxidation

Condition		Reactor
Oxidant		H ₂ O ₂ solution
NO	Concentration (ppm)	100, 300, 500, 1000, 1500
	Gas flow (L min ⁻¹)	0.43, 0.6, 1, 3
Temperature (°C)		30, 50, 70
Agitation speed (rpm)		50

1 h 이상 치환하여 일정한 유량으로 가스를 유입 및 유출시키도록 하였다. 가스 농도 보정이 끝나면 실험 조건에 따라 깔때기를 이용하여 산화제를 반응조 내부로 주입하고, 항온조와 2단 워터재킷을 이용하여 반응조 내부의 온도를 실험 조건에 맞게 온도를 설정하였다.

온도 보정이 완료되면 가스를 주입함과 동시에 마그네틱바를 회전시켰다. 이때 교반속도는 기-액 접촉면적이 깨지지 않는 50 rpm에서 기체상과 액상을 접촉시켰다. 이후 UV lamp를 작동시킨 다음 유입되는 일산화질소를 산화시켰다. 반응 후 배출되는 가스의 경우 NO/NO₂ 가스 분석기를 이용하여 농도를 분석하였으며 1 min 단위로 측정하여 배출농도가 5 min 이상 동일하게 나타나는 지점을 배출 평형농도로 산정하였다.

초기에 측정한 유입농도와 배출 평형농도를 이용하여 일산화질소의 산화효율을 계산하였으며, 본 실험에서의 조건은 아래의 Table 1에 요약하여 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 단파장에 의한 과산화수소 광분해

3.1.1. 램프 출력에 의한 영향

단파장에 의한 과산화수소의 광분해 속도를 계산하기 위해 2 M 과산화수소를 온도 30 °C 조건에서 UV 램프 출력에 따른 시간당 잔여 과산화수소수의 농도를 정량 측정하였다. Figure 3은 램프 출력 4, 6, 8, 10 W에 대해서 시간에 따른 잔여 과산

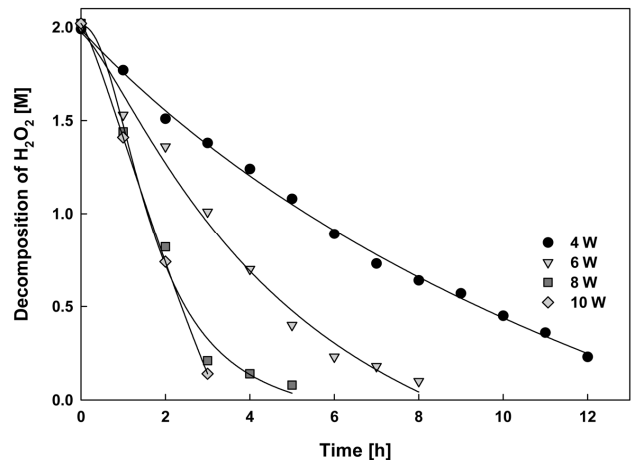
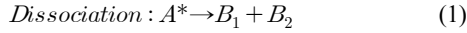


Figure 3. Effect of time on decomposition of H₂O₂ (concentration of H₂O₂ : 2 M, temperature : 30 °C, UV lamp : 4, 6, 8, 10 W).

화수소 농도를 매 시간 단위로 나타낸 것으로 그림에서 보는 바와 같이 출력이 증가함에 따라 과산화수소 농도의 감소폭이 증가하는 것으로 나타났다.

광화학반응은 원자나 분자, 자유기, 혹은 이온들이 광자를 흡수함으로써 개시되며, A* 분자가 해리하여 둘 이상의 물질로 생성되는 분해 반응은 다음과 같은 반응으로 설명될 수 있다[15,16].



A*를 포함하는 특정반응과정에 대한 양자수율(quantum yield)은 흡수된 광자수에 대한 그 특정 반응과정에서 반응한 A*의 분자수의 비로 정의된다. 생성된 A*의 총수는 흡수된 광자의 수와 일치하므로, 특정 과정 i에 대한 양자수율 ψ_i 는 i과정에 참여한 A*분자의 분율이다. A*의 생성속도는 광자 흡수속도와 같으므로 다음과 같이 설명할 수 있다[17-18].

$$\frac{d[A^*]}{dt} = j_A[A] \quad (2)$$

여기서 j_A 는 s^{-1} 의 단위를 가지는 1차 속도상수이며, [A]에 독립적이다. Equation (1)에서 B_1 의 생성속도는 다음과 같다.

$$\frac{d[B_1]}{dt} = \psi j_A[A] \quad (3)$$

여기서 ψ 는 Equation (1)의 양자수율을 의미한다.

Equation (2) ~ (3)를 바탕으로 양자수율을 계산하였으며, 각 조건에서 생성된 양자수율과 광분해속도를 Table 2에 나타내었다. 선형으로 감소하는 구간까지의 각 농도별에 따른 2 M 과산화수소의 제거속도는 각각 4, 6, 8, 10 W에서 0.16, 0.4, 0.6, 0.65 mol h⁻¹로 램프 출력이 높을수록 광분해 속도가 증가하는 것으로 나타났다. 이는 과산화수소 광분해는 빛의 파장이 물질의 이온화 포텐셜보다 강할 때 산화속도가 증가하고, 램프의 출력이 강할수록 자외선 파장대 광자의 산화력이 증가하기 때문에 분해속도가 증가하는 것으로 판단된다. 또한 4, 6, 8, 10 W일 때 각각 0.8043, 0.8402, 0.8798, 0.8852의 양자수율 값을 가지는 것으로 나타났다. 광분해 속도와 양자수율을 바탕으로 램프 출력 8 W일 때, 가장 효율적으로 산화

반응을 일으킬 수 있을 것으로 판단된다. 각 램프 출력 조건에서 생성되는 양자수의 증가량에 비해 양자수율의 증가량은 낮은 것으로 나타났다. 특히 4 ~ 8 W 출력 범위까지의 양자수율은 선형으로 꾸준하게 증가하였으나, 10 W 출력 범위에서는 8 W 출력의 양자수율과 큰 차이는 없는 것으로 나타났으며, 본 실험에서 사용된 농도 범위의 과산화수소의 광분해를 위한 자외선 램프의 출력은 8 W의 범위에서 수산화 라디칼 생성량이 가장 우수한 것으로 판단된다.

3.1.2. 과산화수소 농도에 의한 영향

과산화수소 농도(0.5, 1.0, 1.5, 2 M)에 따른 광분해량을 측정하기 위해 온도 30 °C, 8 W power lamp 조건에서 시간당 잔여 과산화수소수의 농도를 정량 측정된 결과를 Figure 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 0.3 M까지는 선형으로 감소하는 추세를 나타내다가 이후 감소폭이 점차적으로 줄어드는 것으로 나타났다. 선형으로 감소하는 구간까지의 1, 2, 4 M 과산화수소의 제거속도는 각각 0.21, 0.23, 0.28, 0.4 mol h⁻¹로 농도가 높을수록 광분해 속도가 증가하는 것으로 나타났으며, 과산화수소 분해반응의 차수는 1차인 것을 알 수 있다. 따라서 과산화수소가 광분해되어 생성된 수산화 라디칼이 계속적으로 과산화수소를 분해시키는 연쇄반응이 일어나기 때문에 과산화수소의 분해속도는 과산화수소 농도에 의존하게 되는 것으로 판단된다[19].

본 실험에서 설정한 과산화수소 농도 범위에서 반응 차수를 알아보기 위해 제거속도를 과산화수소 초기 농도를 변수로 하여 Figure 5에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 제거 속도는 과산화수소 농도의 증가에 비례하여 선형으로 증가하는 것으로 나타났으며, 제거 반응은 과산화수소 농도에 1차 반응인 것으로 나타났다.

양자수율의 경우 과산화수소 2 M 이상의 조건에서 오히려 감소하는 것으로 나타났으며, 0.5, 1, 2, 4 M 일때 각각

Table 2. Quantum yield and photodegradation rate with lamp power

Lamp power (w)	Quantum numbers (I _a)	Quantum yield (Φ)	Photolysis rate (mol h ⁻¹)
4	4.8757	0.8043	0.16
6	6.2004	0.8402	0.4
8	8.8497	0.8798	0.6
10	14.6164	0.8852	0.65

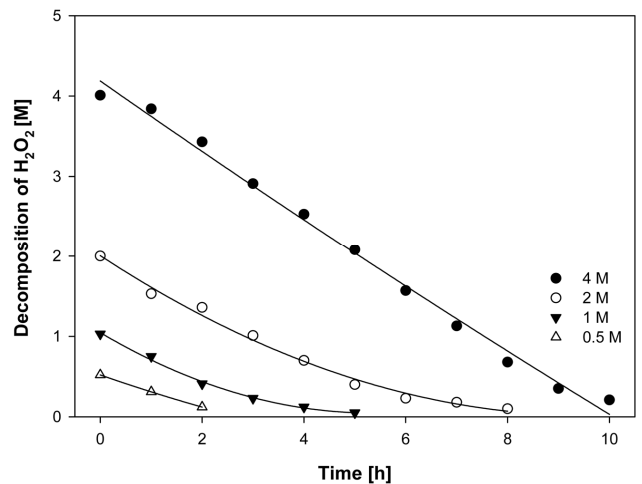


Figure 4. Effect of time on decomposition of H₂O₂ (UV lamp : 8 W, temperature : 30 °C, concentration of H₂O₂ : 0.5, 1.0, 1.5, 2 M).

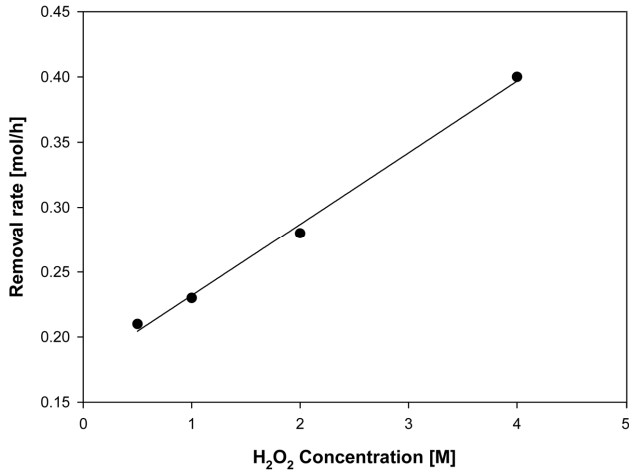


Figure 5. Removal rate as a function of H₂O₂ concentration at 30 °C, 8 W lamp condition.

Table 3. Quantum yield and photodegradation rate with H₂O₂ concentration

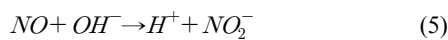
Conc. (M)	Quantum numbers (I _a)	Quantum yield (Φ)	Photolysis rate (mol h ⁻¹)
0.5	2.2135	0.8183	0.21
1	4.5816	0.8696	0.23
2	8.8497	0.8798	0.28
4	17.5461	0.8626	0.40

0.8183, 0.8696, 0.8798, 0.8626의 양자수율 값을 가지는 것으로 나타났다. 따라서 본 실험조건에서의 광분해 속도와 양자수율을 바탕으로 과산화수소 2 M 농도를 최적조건으로 선정하였으며, 과산화수소 농도에 따른 양자수 및 양자수율, 광분해 속도값을 Table 3에 나타내었다.

3.2. 과산화수소 광분해를 이용한 일산화질소 산화 특성

3.2.1. 체류시간에 따른 영향

NO의 산화는 과산화수소가 UV를 흡수하여 분해되면서 발생하는 OH 라디칼이 분자를 분해시키는 산화 반응으로 일어나게 되며, OH 라디칼(hydroxyl radical)생성의 가장 직접적인 반응은 과산화수소의 분해에 의한 것이다. 과산화수소의 광분해로 인한 NO 산화는 아래 반응으로 일어난다[20,21].



과산화수소 광분해를 이용한 일산화질소의 산화 특성 중, 체류시간에 따른 영향을 살펴보기 위해 MFC를 이용하여 반응기에 주입하는 가스의 농도를 달리하여 각각 체류시간 1, 3, 5, 7 min의 조건에서 산화 실험을 수행하였으며, NO 농도

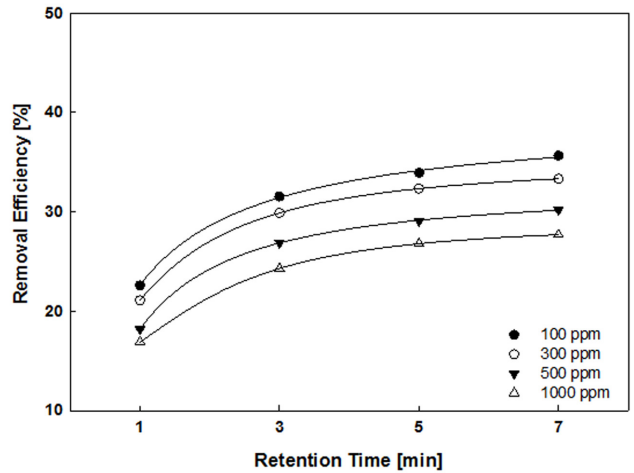


Figure 6. Effect of reaction time on removal efficiency (UV lamp : 245 nm, 8 W, temperature : 30 °C, concentration of H₂O₂ : 2 M).

와 체류시간에 따른 NO 산화효율을 Figure 6에 나타내었다. 가스를 UV Lamp (245 nm, 8 W)로 산화하였을 때 산화제의 유무 및 종류와 체류시간에 따른 NO 산화율을 나타낸 그래프로, 산화제는 과산화수소 2 M 수용액과 증류수를 이용하였다.

그래프에 나타난 바와 같이, 모든 체류시간조건에서 초기 농도가 낮을수록 NO 산화율이 증가하는 것으로 나타났다. 이는 과산화수소가 자외선에 광분해 되면서 수산화 라디칼을 생성하게 되고 NO와 연쇄반응을 통해 NO₂로 산화시키면서 높은 산화율을 가지는 것으로 판단된다[19]. 또한 체류시간에 따라 산화율이 증가하는 것으로 나타났으며, Equation (4)~(5) 반응을 통해 수산화라디칼이 생성되어 NO의 산화속도를 높이는 것으로 자외선과 과산화수소, NO 기체와의 접촉이 잘 이루어져야 하지만 체류시간이 낮을 경우에는 빛, 촉매, 기체 간의 접촉 없이 반응기체가 통과되어 반응이 일어나지 않으므로 낮은 체류시간 보다 긴 체류시간의 조건에서 높은 산화율을 가지는 것으로 판단된다[19].

3.2.2. 과산화수소 농도에 따른 영향

과산화수소의 농도에 따른 광분해 특성을 비교하기 위하여 동일한 온도, 램프 출력 조건에서 산화제인 과산화수소의 농도에 따른 일산화질소의 산화효율 측정 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Figure 7에 나타내었다.

그림에서 나타난 바와 같이, 모든 초기농도 조건에서 산화제인 과산화수소의 농도가 증가함에 따라 산화율이 증가하는 것으로 나타났다. 이는 Table 3에 언급한 과산화수소 농도에 따른 양자수율 및 광분해속도가 증가하면서 Equation (4) ~ (5) 반응이 일어나기 때문에 NO 산화효율이 증가한 것으로 판단된다.

1000 ppm 기준으로, 산화제의 농도가 0, 1, 2, 3 M 일 때,

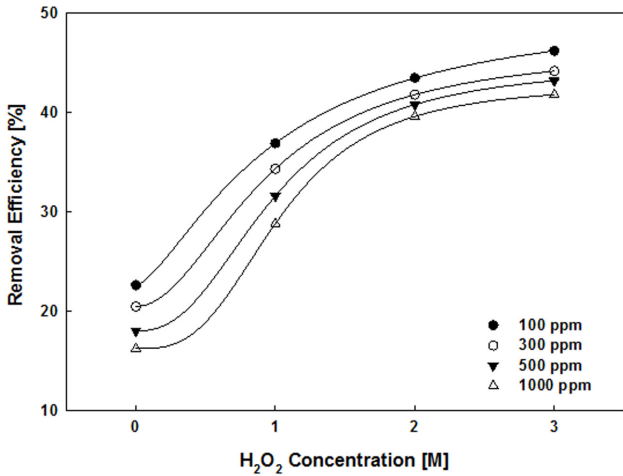


Figure 7. Effect of H₂O₂ concentration on removal efficiency (UV lamp : 245 nm, 8 W, temperature : 30 °C, concentration of H₂O₂ : 0, 1, 2, 3 M).

산화효율은 16.2, 28.8%, 39.6%, 41.8%로 2 M 과산화수소 농도조건이 가장 효율적인 것으로 판단된다. 이는 앞서 과산화수소 광분해 실험에서 측정된 양자수율이 2 M의 농도에서 가장 높기 때문에 분해를 통한 수산화 라디칼 생성과 NO 산화가 가장 잘 일어나는 것으로 판단되며, 반응기 내 NO 산화를 위한 흡수제의 최적 농도는 2 M로 선정하였다.

3.2.3. 반응온도에 따른 영향

과산화수소 광분해를 통한 NO 산화에 온도가 미치는 영향을 알아보기 위해 최적 흡수제 농도로 선정된 2 M 과산화수소, 가스유량 1 L min⁻¹ 조건에서 반응기 온도에 따른 일산화질소 산화효율 측정 실험을 수행하였다. Figure 8은 일산화질소 초기 농도가 각각 100, 300, 500, 1000 ppm일 때, 반응기 온도변화(30, 50, 70 °C)에 따른 일산화질소 산화효율을 나타

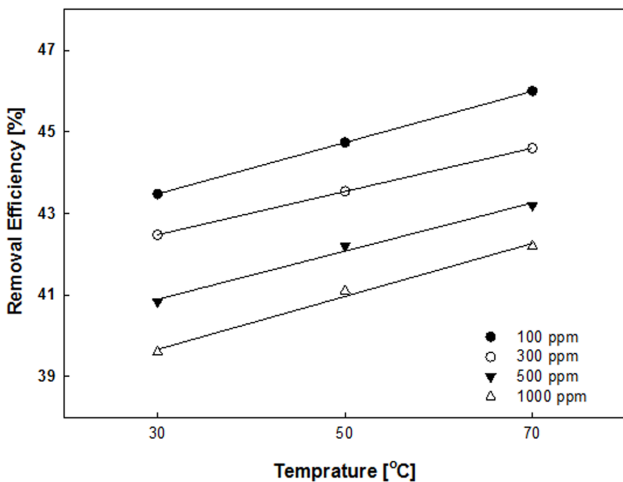


Figure 8. NO removal efficiency of NO initial concentration as a function of temperature (30, 50, 70 °C) at H₂O₂ 2 M solution.

낸 그래프로, 모든 초기농도 조건에서 온도가 증가할수록 산화효율이 증가하는 것으로 나타났다. 또한 초기농도에 따라 산화효율의 증가폭은 거의 일정한 것으로 나타났으며, 1000 ppm 일산화질소 기준으로, 30, 50, 70 °C에서의 산화효율은 각각 39.6%, 40.9%, 41.3%로 Table 4의 온도에 따른 과산화수소 광분해 특성의 양자수율의 변화량이 낮은 것처럼, 산화효율의 변화폭도 미미하여 크게 차이는 나지 않았다. 또한 반응기 내부의 온도가 증가할수록 기체의 반응속도가 증가하여 산화율이 증가하게 되지만, 흡수액의 온도도 증가시켜 과산화수소 수용액으로 흡수되는 NO의 용해도를 낮춰 NO 제거 효율이 증가한 것으로 판단된다.

3.3. UV/H₂O₂ NO 제거

산화 후 발생하는 수산화라디칼의 총괄 제거효율을 살펴보기 위해 반응조 내부의 증류수와 2 M 과산화수소에 선박 배가스를 모사하여 NO의 유입농도 1000 ppm로 흡수시키면서 내부온도 30 °C, 가스유량 1 L min⁻¹을 기준으로 하여 UV 램프(8 W) 점등 유무에 따른 NO 제거효율을 살펴보았으며, Figure 9에 앞선 실험에서 도출한 최적의 가스유량조건과 과산화수소 농도를 바탕으로 매 10분마다 배출되는 NO농도를 측정하여 계산한 제거효율의 변화를 나타내었다.

그림에서 나타난 바와 같이 NO의 헨리상수가 1.93×10^{-3} M atm⁻¹ (25 °C)으로 흡수가 거의 일어나지 않기 때문에 단일 증류수에 흡수되는 제거효율이 5.8% 정도로 낮은 것으로 판단되며, 과산화수소의 경우에는 유입되는 NO가스를 NO₂형태로 산화시켜 증류수보다 높은 제거효율을 가지는 것으로 판단된다. 자외선램프를 점등한 경우에는 앞서 NO의 NO₂로의 전환으로 인해 용액에 흡수 될 뿐만 아니라, 과산화수소 광분해 반응을 통해 형성된 수산화라디칼의 강력한 산화반응으로 NO가 NO₂로 산화되면서 용해도가 증가하여 제거효율이 상승한 것으로 판단된다.

NO/NO₂ 9:1의 NO_x를 30 °C, 1 L min⁻¹ 속도로 초기 농도를

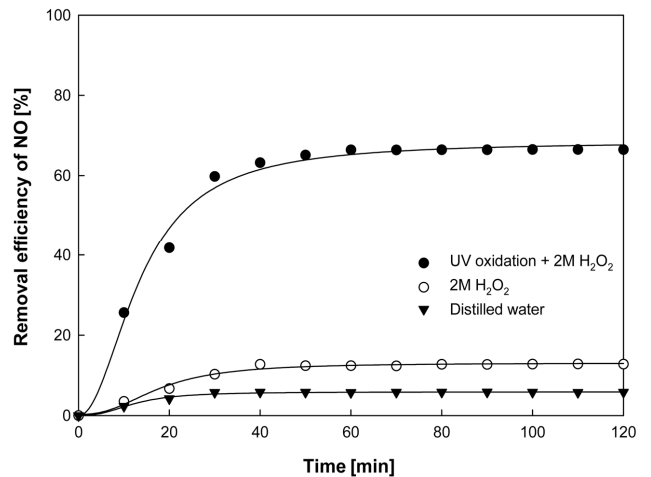


Figure 9. NO removal efficiency according to time at various absorbent.

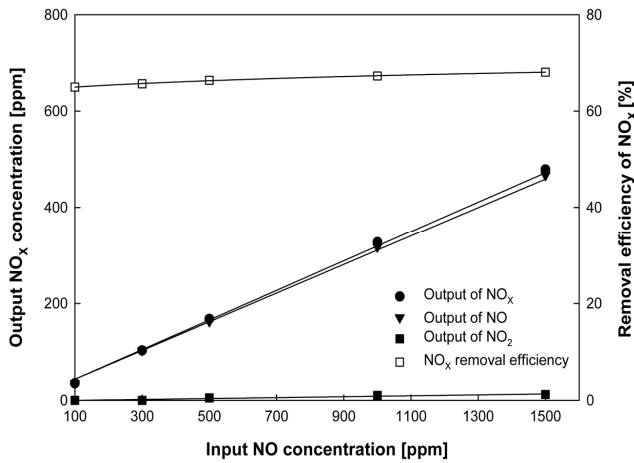


Figure 10. Effect of input NO concentration and removal efficiency (concentration of H_2O_2 : 2 M, temperature : 30 $^\circ\text{C}$, UV lamp : 8 W).

다르게 주입하고, 2 M 과산화수소 수용액에 8 W UV 램프를 점등하여 산화 흡수 실험을 수행하였으며, 100, 300, 500, 1000, 1500 ppm 농도의 질소산화물의 60분 반응 후에 나타나는 NO, NO₂, NO_x 배출농도와 제거효율을 Figure 10에 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 100 ppm 65.0%, 300 ppm 65.7%, 500 ppm 66.4%, 1000 ppm 67.3%, 1500 ppm 68.1%로 농도가 증가함에 따라 제거효율이 증가하는 것으로 나타났다.

이는 이중경막이론에서 기체가 액상으로 녹아들 때 이중경막의 흡수능은 농도에 비례하여 증가하게 되는데 농도가 증가함에 따라 흡수액상으로 침투하는 질소산화물의 농도구배 증가로 인해 액상에서의 흡수속도가 증가하기 때문인 것으로 사료된다. 이산화질소의 경우, 100, 300 ppm의 질소산화물에서는 전량 흡수되어 배출량이 없는 것으로 나타났으며, 500, 1000, 1500 ppm 질소산화물에서 각각 5, 10, 12 ppm으로 이산화질소의 용해도 값이 높아 거의 전량 흡수제거 되는 것으로 판단된다. 1500 ppm 기준으로 일산화질소의 배출농도는 467 ppm으로 초기 1350 ppm에 비해 65.4% 제거된 것으로 나타났으며, 선행실험의 39% 보다 높은 제거효율을 가지는 것으로 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 점차 강화되고 있는 선박 환경 규제에 대응하기 위한 기술 개발 및 활용을 위해 기존 NO_x 저감기술들이 갖는 취약성을 근본적으로 해결할 수 있는 방안으로 UV/H₂O₂ 산화법을 습식흡수공정에 적용하고자 하였다. 이를 위해 과산화수소의 광분해 속도 및 수산화라디칼 생성속도를 규명하였고, 회분식 반응기를 이용하여 NO의 산화효율을 산정한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

과산화수소에 자외선을 투사하여 생성되는 수산화라디칼의 생성반응은 초기 과산화수소 농도에 의존하는 1차 반응으로 나타났으며, 본 실험장치의 조건에서는 8 W 자외선램프

와 2 M의 과산화수소의 조건에서 최적 양자수율은 0.8798으로 나타났다. 또한 과산화수소의 광분해를 통해 형성된 수산화라디칼이 2차 반응에 의해 지속적으로 과산화수소 분해를 촉진시키는 것으로 나타났으며, 온도에 영향을 받지 않기 때문에, 저온 영역에서 취약한 기존 SCR 공정의 단점을 보완하는 새로운 공정으로 유리할 것으로 판단된다. 일산화질소 산화 특성 실험 결과, 가스 체류시간이 높을수록, 과산화수소 농도가 높을수록 산화효율이 증가하였으며, 온도에 따른 영향은 수산화라디칼 생성속도와 마찬가지로 거의 없는 것으로 나타났다. 본 실험장치에서 일산화질소 산화의 최적조건은 2 M 과산화수소 산화제와 가스 체류시간 3 min으로 나타났으며, 선박모사가스 농도인 1000 ppm NO 가스의 산화효율은 최적조건에서에서 약 40%로 나타났다. 따라서 자외선 과산화수소 산화법을 적용하면 습식흡수공정의 낮은 NO 흡수효율을 개선할 수 있다. 회분식 반응기에서 일산화질소 가스의 제거효율은 100, 300, 500, 1000, 1500 ppm으로 초기농도가 증가함에 따라 65, 65.67, 66.4, 67.3, 68.1%로 제거효율이 증가하였으며, 산화로 생성된 이산화질소는 과산화수소에 전량 흡수되어 배출량이 거의 없는 것으로 나타났다. 따라서 본 실험에서 제안하는 UV/H₂O₂ 일산화질소 산화흡수 공정은 기존 습식흡수법의 제거효율인 40 ~ 50%보다 높고, 첨가물이 비싸 경제성이 떨어지는 기존 공정의 단점을 보완할 수 있으며, 1000 ppm 농도의 NO_x가 배출되는 중규모 디젤선박의 후처리 장치로 효과적으로 사용할 수 있다.

감사

이 논문은 한국연구재단 BK21플러스 사업의 일환으로 수행된 연구결과입니다.

References

1. Caiazza, G., Langella, G., Miccio, F., and Scala, F., "Seawater SO₂ Scrubbing in a Spray Tower for Marine Application," In 35th Meeting of the Italian Section of the Combustion Institute, Milano, Italy, 10-12 (2012).
2. Eyring, V. and Corbett, J., "Comparing Fuel Consumption, CO₂ and other Emissions from International Shipping and aircraft," Institute of Atmospheric Physics, Viewed July, No. 4 (2007).
3. Johansson, L., Jalkanen, J., Kalli, J., and Kukkonen, J., "The Evolution of Shipping Emissions and the Costs of Regulation Changes in the Northern EU Area," *Atmos. Chem. Phys.*, **13**(22), 11375-11389 (2013).
4. Doo, H.-W., "Amendment to MARPOL 73/78 Annex VI," *The Korean Soc. Mar. Eng.*, **31**(5), 486-493 (2007).
5. Chang, Y., Roh, Y., and Park, H., "Assessing Noxious Gases of Vessel Operations in a Potential Emission Control Area," *Trans. Res. Part D: Trans. and Environ.*, **28**, 91-97 (2014).
6. Bui, Y., "Machinery Concepts and LNG for Meeting IMO

- tier III Rules,” Wärtsilä Technical Journal: Marine/InDetail, 31-38 (2011).
7. Vartia, A., “Wartsila Believes Scrubbers are the Solution to Sulpher,” Port of Helsinki, No. 2 (2012).
 8. Cooper, C. D., Clausen, III. C. A., Pettey, L., Collins, M. M., and Pozo, de. Fernandez. M., “Investigation of Ultraviolet light-enhanced H₂O₂ Oxidation of NO_x Emissions,” *J. Environ. Eng.*, **128**(1), 68-72 (2002).
 9. Liu, Y. X., and Zhang, J., “Photochemical Oxidation Removal of NO and SO₂ from Simulated Flue Gas of Coal-Fired Power Plants by Wet Scrubbing using UV/H₂O₂ Advanced Oxidation Process,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**(7), 3836-3841 (2011).
 10. Liu, Y., Zhang, J., Sheng, C., Zhang, Y., and Zhao, L., “Wet Removal of Sulfur Dioxide and Nitric Oxide From Simulated Coal-Fired Flue Gas by UV/H₂O₂ Advanced Oxidation Process,” *Energy Fuels.*, **24**(9), 4931-4936 (2010).
 11. Liu, Y., Zhang, J., Wang, Z., and Du, M., “Simultaneous Removal of NO and SO₂ from Flue Gas by UV/H₂O₂/CaO,” *Chem. Eng. Technol.*, **35**(10), 1879-1884 (2012).
 12. Rathi, A., Rajor, H. K., and Sharma, R. K., “Photodegradation of Direct Yellow-12 using UV/H₂O₂/Fe²⁺,” *J. Hazard. Mater.*, **102**(2), 231-241 (2003).
 13. Park, J.-N., Hwang, T.-M., and Lee, C.-W., “A Study on the Determination of Residual Hydrogen Peroxide by UV-VIS Spectroscopy: Phenol Hydroxylatton with H₂O₂,” *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**(5), 685-687 (2003).
 14. Lee, S.-J., Jeon, B.-G., Choi, G.-C., and Seo, J.-M., “Indoor air Purification with a UV/TiO₂ Photocatalytic Oxidation by Combined Process,” Korean Society for Atmospheric Environment, Proceeding of the 39th Meeting of KOSAE, 467-468 (2005).
 15. Volman, D. H., and Chen, J. C., “The Photochemical Decomposition of Hydrogen Peroxide in Aqueous Solutions of Allyl Alcohol at 2537Å,” *J. Am. Chem. Soc.*, **81**(16), 4141-4144 (1959).
 16. Luňák, S., and Sedlák, P., “Photoinitiated Reactions of Hydrogen Peroxide in the Liquid Phase,” *J. Photochem. Photobiol. A.*, **68**(1), 1-33 (1992).
 17. Mimoun, H., and Patai, S., “The Chemistry of Peroxides,” *The Chemistry of Functional* (1983).
 18. Kim, E.-H., Kim, Y.-H., Yoo, J.-H., Choi, C.-S., and Jeong, D.-Y., “Effect of H₂O₂ on Photodestruction of Oxalic Acid,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **35**(3), 440-444 (1997).
 19. Glaze, W. H., Kang, J., and Chapin, D. H., “The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation,” *Ozone: Sci. & Eng.*, **9**(4), 335-352 (1987).
 20. Thomas, D., and Vanderschuren, J., “Modeling of NO_x Absorption into Nitric Acid Solutions Containing Hydrogen Peroxide,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**(8), 3315-3322 (1997).