

배가스에서 SO₂와 NO의 동시제거를 위한 첨가제의 성능

이형근[†] · 조항대 · 김성현^{*}

한국에너지기술연구소 에너지환경연구부

^{*}고려대학교 화학공학과

(1993년 5월 14일 접수, 1994년 1월 26일 채택)

Performance Test of Additives for Simultaneous Removal of SO₂/NO from Flue Gas

Hyung-Keun Lee[†], Hang-Dae Cho and Sung-Hyun Kim^{*}

Energy and Environmental Research Department, Korea Institute of Energy Research

**Dept. of Chem. Eng., Korea University*

(Received 14 May 1993; accepted 26 January 1994)

요 약

배가스중의 SO₂ 및 NO를 제거하기 위해 bubbling 형태의 반응기에서 첨가제로 황인을 사용하여 NO제거효율 및 황인의 이용도에 영향을 주는 교반속도, 유입가스의 유량, 산소의 주입농도, 황인의 첨가농도와 유입가스의 농도 등을 변화시켜 실험을 수행하였다. 특히 유입 NO가스의 농도변화가 큰 경우에 대해서도 좋은 결과를 보여 배출농도가 다양한 공정에서도 황인첨가에 의한 NO제거의 가능성을 볼 수 있었다. 황인이 용액내에서 산소와의 반응에 의해 생성된 액적을 gas washing bottle을 이용하여 인산의 형태로 98%이상 부산물로 회수할 수 있음을 보였다. 석회석과 황인을 이용하여 SO₂와 NO 동시제거실험에서 모두 98%이상 동시제거 가능함을 보였으며, 용액의 pH는 2.5-3.0정도를 유지하였다.

Abstract—A bubbling type reactor for simultaneous removal of SO₂/NO was built to test the performance of yellow phosphorous and limestone. Factors affecting NO removal efficiency and phosphorous utilization in this system such as mixing degree, flow rate of flue gas, P₄ concentration, concentration of NO and O₂ in the flue gas were investigated. This method showed good results for NO removal efficiency of phosphorous emulsions over wide range of NO concentrations. It means that this method can be applied for treatment of NO emission from other sources. White fume produced by reaction of P₄ and O₂ in the reactor can be recovered above 98% as phosphoric acid and phosphorous acid using a washing column. Using P₄ and limestone, both SO₂ and NO in the flue gas can be removed above 98%, and pH of solutions were maintained in the level of 2.5-3.0.

1. 서 론

산업발전에 따른 에너지 수요량의 증가 및 에너지원 다변화 정책으로 인해서 석탄 등의 저급연료사용이 더

욱 확대될 전망이며, 이로 인한 황산화물과 질소산화물 등의 배출증가로 대기환경악화와 산성비의 피해에 대한 인식이 높아지고 있다[1, 2]. 선진국에서는 환경규제치를 보다 강화하여 적극적인 환경보존정책을 실시하고

있으며, 국내에서도 환경오염물 배출량의 지속적인 증가를 억제하고 보다 쾌적한 환경상태를 유지하기 위한 조치로, 1991년 2월에 제정된 대기환경보전법 시행규칙에 의거하여 배출허용기준을 입법예고하였으며, 새로운 기준치는 기존의 배출허용기준보다 20-80% 강화된 것이다.

점점 강화되고 있는 환경규제에 대응하기 위하여 각 국에서는 경제적이고 효율적인 공정의 기술개발을 위해 많은 노력을 기울이고 있다. SO_2 를 저감시키기 위한 공정으로는 기술적 신뢰성과 경제성의 관점에서 90% 이상이 습식 석회석 공정을 사용하고 있고, NO_x 의 경우에는 90% 이상이 전식방법인 선택적 촉매환원법(Selective Catalytic Reduction, SCR)이 주로 이용되고 있다[3, 4].

그러나 이와 같은 기존공정을 이용하여 SO_2 와 NO_x 를 제거하기 위해서는 습식석회석 공정에 별도의 SCR시스템이 필요하여 설치면적, 투자비 및 운전비용이 많이 들게 되므로, 최근에는 한 unit에서 SO_2 와 NO_x 를 동시에 제거하기 위한 연구가 진행중에 있다. SO_2 와 NO_x 를 동시에 제거하는 방법으로는 전식방법과 습식방법이 있으며, 습식공정으로는 대부분 화력발전소에서 SO_2 제거를 위해 사용중에 있는 습식석회석 공정에 NO 를 산화시킬

수 있는 KMnO_4 , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, O_3 , ClO_2 나 $\text{Fe}(\text{II})$ -EDTA 등의 산화제를 주입하여 SO_2 와 NO_x 를 동시에 제거하는 방법이다. 그러나 이러한 방법은 산화제의 가격이 고가이고, 세정용액내의 용존산소에 의해 산화제가 쉽게 산화가 되며, 반응후 생성된 부산물 처리 등의 문제점으로 인해 계속 연구중에 있다[5, 6].

최근에는 황인(yellow phosphorous, P_4)의 산화성을 이용하여 NO 를 제거하기 위한 시도가 있었으며, 이것은 황인이 수분 존재하에서 산소와 반응하면 원자산소와 오존을 생성하며, 이것들에 의해 NO 가 NO_2 로 산화되는 원리를 이용하는 것이다[7].

본 연구에서는 기존의 산화제에 비해 NO 와의 반응성이 좋은 황인을 첨가제로 사용하여 첨가제의 성능을 측정하고, 생성된 부산물의 회수가능성을 시험하기 위해 bubbling 형태의 반응기를 제작하였다. 이를 이용하여 먼저 실험변수의 변화에 따른 NO 의 제거효율을 측정하고, 또한 반응기 및 부산물 세정칼럼내의 이온농도를 측정하여 이온농도의 분포 및 부산물의 회수가능성을 확인하였다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 실험장치

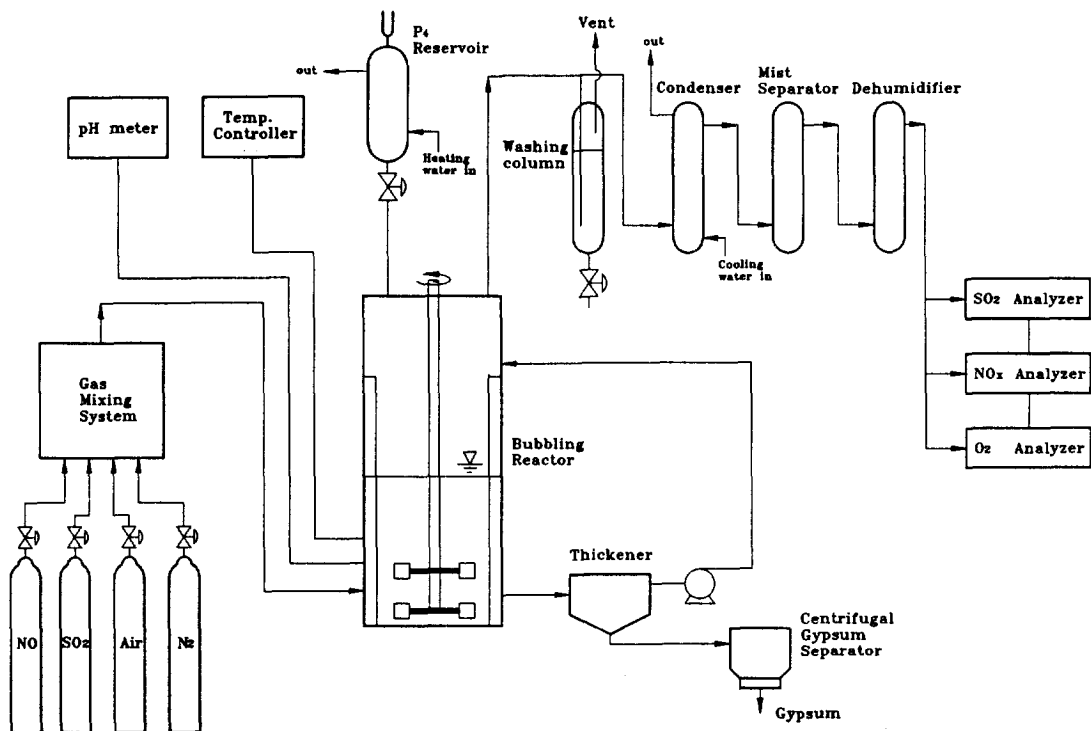


Fig. 1. Flow diagram of experimental apparatus.

배가스중의 SO₂ 및 NO_x를 제거하기 위한 실험장치는 Fig. 1과 같으며, 이것은 배가스 공급부분, 반응기부분, 가스분석부분 등 크게 세부분으로 구성되어 있다.

반응기에 유입되는 SO₂와 NO가스의 농도는 각각 1,000-3,000 ppm, 130-2,000 ppm, O₂의 농도는 0-10 vol%로서 질소분위기로 하여 모사가스(simulated gas)를 합성하였으며, 공급가스의 유량은 3-10 L/min 이었다.

반응기는 지름이 15 cm, 길이 45 cm인 pyrex tube로서 내부용량은 7 L, 6개의 blade가 붙어 있으며 disc turbine 형태의 임펠라를 이용하여 교반시켰다. 반응기체는 하부의 가스 sparger 노즐을 통해 공급하였다. 교반기의 조절속도는 0-1,200 rpm이고, pH는 Ingold사의 pH meter를 이용하여 측정하였다. 반응기온도는 immersion heater를 설치하고 PID온도조절기를 이용하여 55±0.5 °C로 조절하였다.

반응기에서 생성된 SO₂와 NO, O₂기체의 성분을 분석하기 위하여 일차적으로 냉각기(condenser)에서 수분을 제거한 후 황산칼슘(CaSO₄)이 충전된 제습기에서 잔여 수분을 제거하였다. 또한 슬러리내의 이온농도는 일정시간마다 시료를 채취하여 입자크기가 0.20 µm인 membrane filter를 거쳐 용액내의 불순물을 제거한 후 Ion chromatography(IC)를 이용하여 분석하였다.

2-2. 사용시약

본 실험에서 사용된 분석기기용 SO₂와 NO 표준가스는 한국표준과학연구원에 제조의뢰하여 이용하였으며, 모사가스용 SO₂와 NO는 Matheson사의 100% 가스를 희석하여 사용하였다. 석회석(CaCO₃)은 EP급의 Junsei사의 것을, 황인은 동양화학에서 제공한 공업용을 사용하였다.

2-3. 실험방법

황인(P₄)화합물은 담황색의 고체로서 융점이 44.1°C, 발화점이 45°C로서, 대기중에 방치하면 서서히 산화되어 흰 연기가 발생하고, 잠시 후에는 자체 온도가 상승하여 화염이 형성되므로 저장시에는 반드시 공기와 차단된 물속에 저장하여야 한다[8]. 반응기에 일정량의 황인을 주입하기 위해서 Fig. 1에서와 같이 water jacket이 있는 눈금이 있는 funnel을 이용하였다. Water jacket안에 있는 funnel에 물을 채운 다음 황인을 채우고 80°C의 물을 순환시켜 황인을 에멀전상태로 만든 다음, 황인의 부피를 기준하여 반응기에 주입하고 교반기를 돌려 황인슬러리를 용액전체에 고루 분산시키면서 모사가스를 주입하여 실험을 시작한다. 55°C에서 NO의 용해도[9]는 0.0035 gNO/100 mlH₂O로서 물에 거의 용해되지 않으므로 NO가스 주입시점을 실험시작시간으로 하였다.

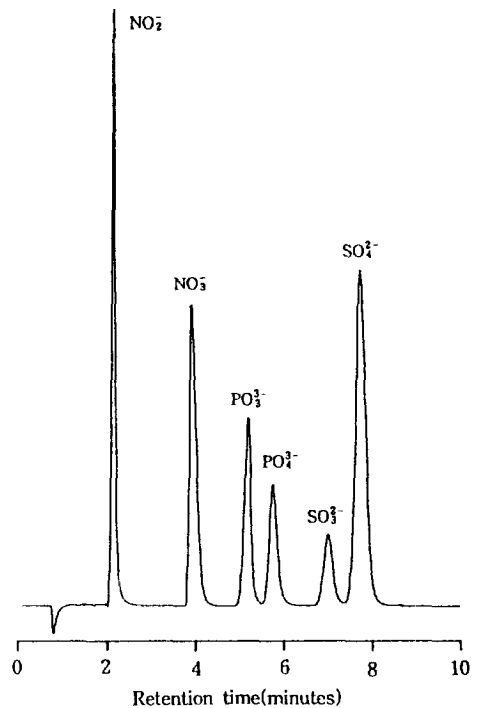


Fig. 2. Ion chromatogram of standard solutions using 1.8 mM Na₂CO₃ and 1.7 mM NaHCO₃ eluant, 25 mM H₂SO₄ regenerant.

그러나 SO₂ 제거실험의 경우에는 55°C 물에 대한 SO₂의 용해도[9]는 3.18 gSO₂/100 mlH₂O로서 SO₂의 주입농도가 2000 ppm이고 공급가스유량이 5 L/min인 경우, 2.0 L의 물에 SO₂가 포화될 때까지 걸리는 시간은 약 25시간이 소요되므로, 본 연구에서는 실험시간을 단축하기 위하여 실험초기에 3.1%의 SO₂로 bubbling을 하여 반응용액을 SO₂로 포화시켰다.

2-4. 분석방법

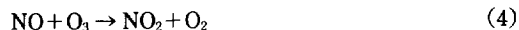
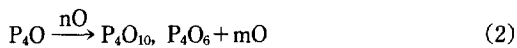
황인이 산소와 반응하게 되면 반응기체중에 흰 연기(white fume)가 많이 포함되어 있으며, 이것은 냉각기나 황산칼슘 등의 제습제를 거쳐도 응축되거나 제거되지 않으며, 분석기기로 직접 들어가게 되면 기기의 성능을 결정적으로 저하시키는 원인이 된다. 본 연구에서는 분석기기로 들어가는 시료가스를 mist separator(Tanhay-SMC phematic사, Model AMD 450, 여과도: 0.01 µ)로 통과시켜 이 흰 연기를 제거하였다. 반응가스를 분석하기 위하여 사용된 분석기로 SO₂는 Thermo Environmental사의 Model 40 Pulsed Fluorescent SO₂ Analyzer, NO_x는 Thermo Environmental사의 Model 10AR Chemiluminescent NO/NO_x Analyzer, O₂는 Horiba사의

Model PMA-200 Paramagnetic O₂ Analyzer를 사용하였다.

또한 용액의 이온농도를 분석하기 위하여 사용된 IC는 Dionex사의 Model DX-300으로서 conductivity detector와 AS4A column을 이용하여 용액속의 phosphite (PO₃³⁻), phosphate(PO₄³⁻), sulfate(SO₄²⁻), sulfite (SO₃²⁻), nitrate(NO₃⁻), nitrite(NO₂⁻) 등의 음이온을 분석하였으며, Fig. 2에는 이들 이온을 분석한 chromatogram을 보였다. 이온중에 sulfite이온은 공기 또는 용액중의 산소와 반응하여 쉽게 sulfate이온으로 산화되므로 이를 방지하기 위하여 0.05 M 포름알데히드용액을 제조하여 시료와 등물로 혼합하여 분석하였다[10]. IC분석시 사용된 eluent로서는 1.8 mM Na₂CO₃와 1.7 mM NaHCO₃를, regenerant는 25 mM H₂SO₄를 사용하였다. 정량분석을 하기 위하여 각 물질별로 보정곡선 (standard curve)를 작성하였으며, 각 이온에 대한 relative response factor(RRF)값을 구하였다.

3. 황인과 NO의 반응기구

황인은 반응기내의 액상이나 기상에서 식 (1)-(3)에서와 같이 산소와의 반응에 의해 원자산소나 오존을 발생하게 되며 생성된 원자산소나 오존은 식 (4)-(5)에서와 같이 NO와 반응하여 NO₂를 생성하게 된다[11]. 액상에서 일어나는 반응은 먼저 용융된 황인이 반응기내의 용액내에 고루 분산되어야 하고, O₂ 및 NO와의 반응에 따라 NO의 제거율 및 황인의 이용도(utilization)가 변하게 된다. 따라서 물질전달효과에 영향을 주는 반응기내의 교반기의 교반속도와 배가스의 유입량, 반응에 영향을 미치는 배가스중의 O₂, NO 농도 및 황인의 첨가농도와 SO₂ 동시제거시 유입되는 SO₂가스 및 이의 제거를 위한 석회석(limestone) 등의 존재 등이 실험 변수로 작용하게 된다.



4. 결과 및 고찰

4-1. 조업변수에 따른 NO의 제거효율

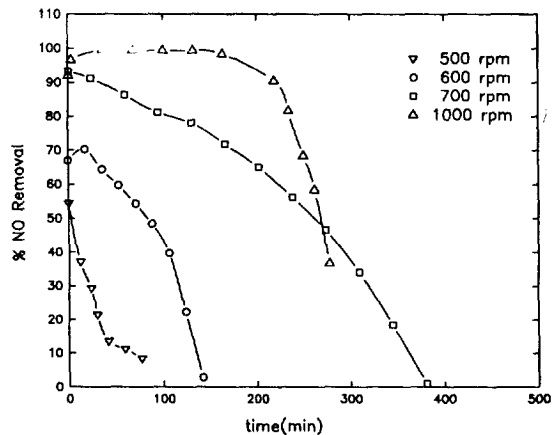


Fig. 3. NO removal efficiency of P₄ emulsion as a function of mixing degree.

Reaction conditions were as follows: T=55°C, P_{NO}=550 ppm, P_{O₂}=4.0%, 0.17% P₄(w/w).

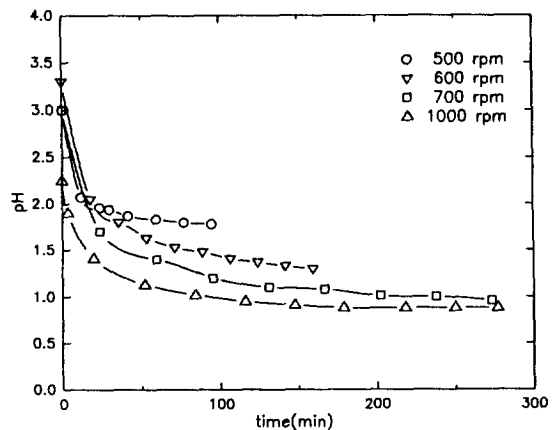


Fig. 4. pH versus time profile using P₄ emulsion.

Reaction conditions were as follows: T=55°C, P_{NO}=550 ppm, P_{O₂}=4.0%, 0.17% P₄(w/w).

황인은 60°C에서 비중이 1.73으로 물에 용융되어 반응기 하부에 에멀전상태로 분산되어 있으며, 교반기로 교반함에 따라 용액전체에 미립화된 입자로 분산되어 반응에 참여하게 된다.

Fig. 3은 교반속도에 따른 NO의 제거효율을 비교한 것으로, 이 경우 NO의 농도는 550 ppm, 산소의 농도는 4.0%로 고정하였으며, 배가스의 총 유량은 6.5 L/min이었다. 교반속도가 700 rpm이하인 경우에는 용융된 황인슬러리가 용액 전체에 분산되지 못하고 하부에 모여 있어 유입가스와 원활한 접촉을 갖지 못하게 되어 NO의 제거효율이 낮아짐을 보여준다. 1000 rpm의 높은 경우

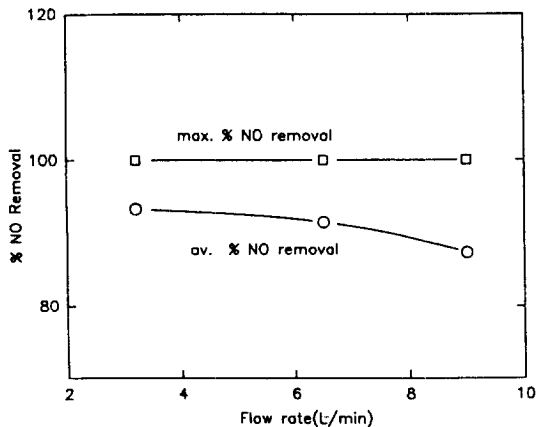


Fig. 5. Maximum and average NO removal efficiency of P₄ emulsion as a function of flow rate.

Reaction conditions were as follows: T=55°C, P_{NO}=550 ppm, P_{O₂}=4.0%, 0.17% P₄(w/w).

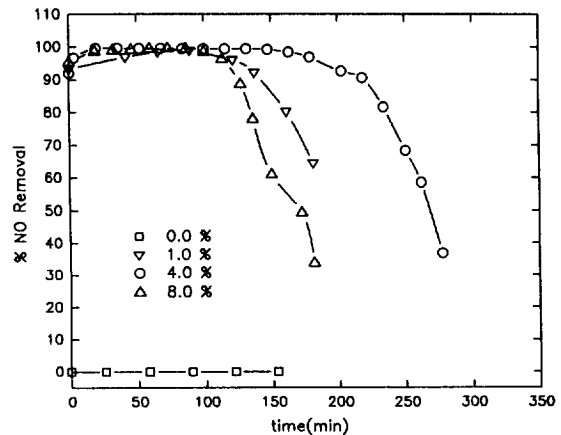


Fig. 6. NO removal efficiency of P₄ as a function of O₂ concentration in flue gas.

Reaction conditions were as follows: T=55°C, P_{NO}=550 ppm, 0.17% P₄(w/w).

에는 제거효율은 100%에 가깝게 되지만 황인의 소모량이 상대적으로 커서 황인의 이용도는 낮아지게 된다.

이 경우에 반응용액의 pH변화를 보면, Fig. 4에서와 같이 초기 pH는 2.5~3.5정도에서 시작하지만 반응이 진행됨에 따라 pH는 급격하게 감소되어 1정도까지 떨어지게 되며, 그 정도는 교반속도가 높아짐에 따라 증가함을 보여준다. 이것은 물질전달효과가 증가함에 따라 황인의 반응속도가 증가되어 NO의 산화반응을 증가시키고 따라서 용액의 산성도(acidity)도 증가함을 보여준다. 여기서 실험초기에 반응기내의 용액의 pH는 6.4~6.8정도이지만, 일정 농도의 NO를 제조하여 gas sparger를 통과시키는 동안, 인주입기를 통하여 인을 주입하는 시간 및 반응가스가 반응기를 나와 전처리시스템을 거쳐서 NO_x분석기로 측정하기 까지는 약간의 시간지연이 있게 된다. 이에 비해 pH의 측정값이 일찍지는데는 시간지연이 거의 없게 되므로, 이 동안에 NO의 용해 및 황인의 산화반응이 진행됨으로 인해 실험시작시 pH는 2.5~3.5정도를 나타낸다.

Fig. 5는 유입가스의 유량변화에 따른 NO의 제거효율을 비교한 것으로 유량의 변화에 따라 최대제거효율은 변화가 없었으나 평균제거효율은 유량의 증가에 따라 점차 감소됨을 보여주고 있다. 이것은 반응기내의 체류시간의 감소에 따라 황인과의 접촉효율의 저하에 기인된 것으로 판단된다. 본 연구에서는 위와 같은 실험 결과로부터 교반속도는 700 rpm 이상, 유량은 6.5 L/min으로 유지하였으며, 이와 같은 조건에서 실험시 주입된 황인은 실험종결시에 완전히 소모되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 유입 O₂ 농도변화에 따른 NO제거효율을 나타내는 것으로 황인과의 반응에 의한 NO제거시 O₂의 존재는 황인의 산화반응에 절대적임을 보여주고 있다. 또한 O₂ 농도가 8.0%인 경우는 4.0%에 비해 최고 제거효율은 다소 높아지게 되지만, 상대적으로 황인과의 반응을 촉진함으로써 인해 황인의 소모율이 많게 되며, 1.0%인 경우에는 반응초기에는 작은 양의 O₂가 황인과의 반응에 의해 NO를 제거하지만 시간이 지남에 따라 황인의 잔유량이 감소되면 황인과의 접촉효율이 감소됨으로 인해 NO제거효율은 급격히 감소됨을 보여준다.

본 연구에서는 유입된 NO가스 1몰을 제거하는데 소비된 황인의 물질을 P/NO라 정의하고 이 값을 기준하여 실험조건의 변화에 따른 황인의 이용도를 비교하고자 하였다. 즉 시간에 따라 일정농도의 NO가스가 황인과의 반응에 의해 제거되며, 황인이 소비됨에 따라 NO의 제거효율이 낮아지게 되며, 현재 석탄화력발전소의 배출 기준치인 350 ppm에 이를 때까지 제거된 총 NO의 물수를 계산하였다. 또한 소비된 황인의 양은 이 시점에서 반응기내에 남아있는 미반응된 황인을 모아 무게를 측정하여 주입된 양에서 제하면 되지만 실제로는 많은 어려움이 있으며[11] 본 실험조건에서 실험종결시 황인이 완전 소모된 것을 확인함에 의해 소비된 황인의 양을 주입된 황인의 양으로 계산하였다.

Fig. 7은 황인의 첨가농도변화에 따른 P/NO의 변화로서 0.20 w/w P₄ 근처에서 최소값이 존재하고 첨가농도가 이 이하가 되면 반응에 참여하는 황인의 양이 작아 주입되는 NO와 충분한 반응을 하지 못하게 된다. 또한 0.20 w/w P₄ 이상이 되면 주입되는 NO에 비해 반응에

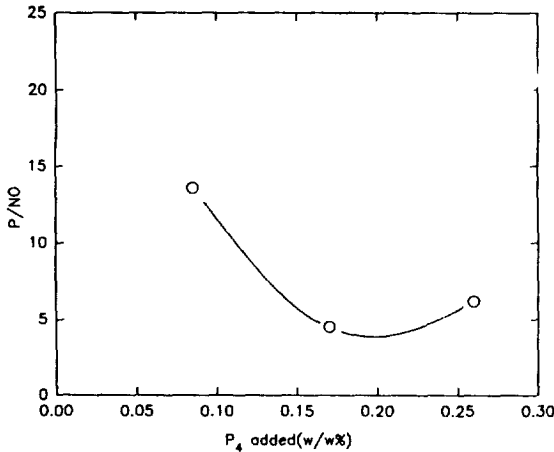


Fig. 7. Relationship between P/NO ratio and P_4 added.

Reaction conditions were as follows: $T=55^\circ\text{C}$, $P_{\text{NO}}=550$ ppm, $P_{\text{O}_2}=4.0\%$.

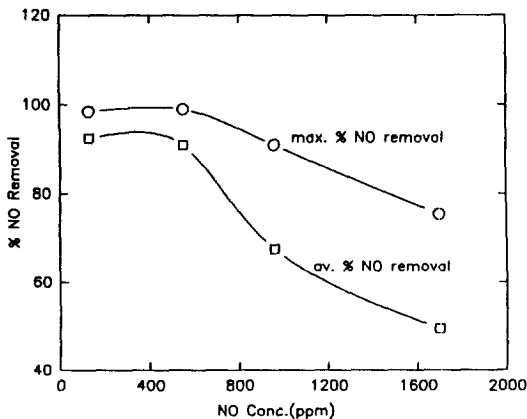


Fig. 8. NO removal efficiency of P_4 emulsion as a function of NO concentration in flue gas.

Reaction conditions were as follows: $T=55^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2}=4.0\%$, 0.17% P_4 (w/w).

참여하는 황인이 과잉으로 존재하기 때문에 황인의 소모량이 상대적으로 많게 됨을 나타내며, 적정인의 첨가범위가 존재함을 보여준다.

유입 NO가스의 농도를 130 ppm에서 1700 ppm 정도의 고농도로 변화시키면서 황인첨가에 의한 NO의 제거효율의 변화를 측정한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 최대제거효율은 저농도인 경우에는 100%에서부터 1700 ppm인 경우에는 75%정도에 이르며, 평균제거효율도 93-50%정도에 도달함을 보여 준다. 이러한 결과로부터 석탄이나 유류발전소, 또는 질산공정 등 배출농도가 다양한 공정에서도 황인첨가에 의한 NO제거의 가능성

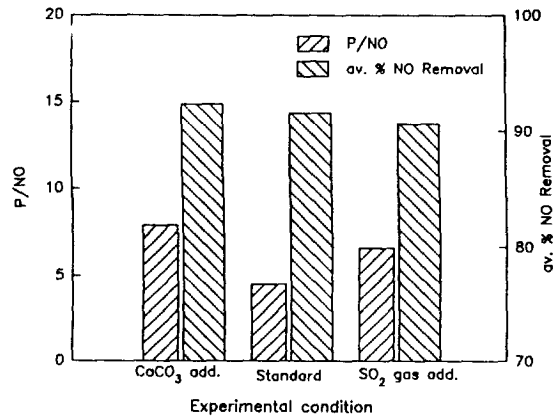


Fig. 9. Comparison of P/NO and average NO removal efficiency depend on additive presence.

Reaction conditions were as follows: $T=55^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2}=4.0\%$, $P_{\text{NO}}=550$ ppm, $P_{\text{SO}_2}=1900$ ppm, 0.17% P_4 (w/w), 0.25% CaCO_3 (w/w).

을 볼 수 있다.

Fig. 9는 황인과 NO와의 반응시 다른 유입물의 존재에 따른 P/NO 비의 변화를 나타낸 것으로 석회석을 첨가한 경우는 반응용액의 pH가 7 이상에서 시작되었으나 평균제거효율은 석회석을 첨가하지 않은 경우에 비해 다소 높았지만 P/NO비는 오히려 높아짐으로 인해 황인의 이용도는 떨어짐을 보여준다. 이것은 알칼리첨가에 의해 용액의 pH가 상승되며, 이로 인해 황인과 NO의 산화반응에 의한 질산과 인산의 생성을 촉진하기 때문이라 생각된다.

또한 SO_2 가 존재한 경우는 pH는 다소 낮은 상태에서 시작되었지만 평균제거효율이나 황인의 이용도 모두가 낮아짐을 보여준다. 이것은 SO_2 의 유입으로 인해 용액의 산성도가 높아지고 이로 인해 HNO_2 의 생성을 촉진하게 되며, 이러한 영향에 의해 흡수액에 용해된 NO_2^- 로부터 NO와 NO_2 의 생성을 유발하기 때문에 NO의 제거효율 및 황인의 이용도가 저하되는 것으로 볼 수 있다[12].

4-2. 반응용액내의 이온농도

황인이 용액내에서 산소와 접촉하여 반응하게 되면 오산화인(P_2O_5) 증기가 발생하고 이것이 수분을 흡수하여 인산액을 형성하며 농도가 짙은 흰 연기로 보이게 된다[11]. 반응용액에 흡수된 것을 IC로 분석한 결과 상당량의 PO_3^{3-} , PO_4^{3-} 이온농도를 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 황인의 반응에 의한 PO_3^{3-} , PO_4^{3-} 이온농도변화를 확인하기 위하여 반응기내 용액의 농도를 시간에 따라 채취하여 이를 IC로 분석하였다. 이 실험은

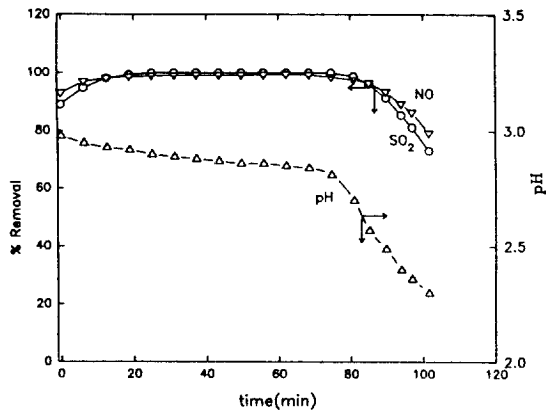


Fig. 10. Variation of removal efficiency and pH in the simultaneous NO and SO₂ removal by using P₄ emulsion and CaCO₃.

Reaction conditions were as follows: T=55°C, P_{NO}=550 ppm, P_{SO₂}=1900 ppm, P_{O₂}=4.0%, 0.17% P₄(w/w), 0.25% CaCO₃(w/w).

반응초기에 황인 3.4 g을 넣은 후 550 ppm의 NO를 연속적으로 통과시키면서 황인이 소모되어 반응기를 통과한 NO의 농도가 350 ppm에 이르면 황인을 추가로 첨가하는 방법에 의해 용액내의 이온농도를 연속적으로 분석하였다. 이 결과를 통해 NO는 P₄와의 반응에 의해 NO₂⁻ 또는 NO₃⁻로 산화되며, 반응에 참여한 황인은 식 (2)에서와 같이 오산화인 또는 삼산화인 증기로 변한 다음 이것이 대기중에서 수분을 흡수하면 흰 연기로 존재하거나, 물에 용해되어 H₃PO₄ 또는 H₃PO₃ 산으로 존재하게 됨을 보여준다. 반응기내에서 PO₄³⁻이온의 양은 시간에 따라 계속적으로 증가하여 17시간 경과후에는 13,500 ppm(1.35%), PO₃³⁻이온은 2,050 ppm(0.21%)으로서 PO₃³⁻이온에 비해 PO₄³⁻이온이 약 6.6배정도 많이 존재함을 보여준다.

4-3. 오산화인의 회수

생성된 흰 연기의 많은 부분은 반응기용액에 흡수되지 않고 외부로 유출되며 이것이 대기중으로 방출되면 공해요인이 되므로 이를 제거하고 또한 부산물로 회수하기 위하여 반응기 다음에 물을 채운 두 개의 500 ml gas washing bottle를 직렬로 연결시키고 fritted disc로 bubbling시켜 통과시키면서 시간에 따라 용액을 IC로 분석하였다. 일차 scrubber에서 PO₄³⁻의 농도는 계속적으로 증가하여, 17시간 경과후에는 약 4,800 ppm에 도달하게 되며, 이차 scrubber에는 80 ppm정도가 된다. 이와 같은 결과를 볼 때 일차 scrubber에 의해서 배출되는 인산액적의 98%이상을 회수할 수 있으며, 물에

대한 인산의 용해도는 2,340 ml/100 g H₂O로서 인산액적을 계속적으로 통과시키면 고농도의 인산을 회수할 수 있음을 보여 준다. 그러나 인산용액이 고농도가 되면 washing column을 통과하여 나오는 가스중에도 고농도의 인산이 배출될 가능성이 있기 때문에, 배출가스를 재순환하는 시스템이 필요하게 될 것으로 생각된다.

4-4. 석회석과 황인에 의한 SO₂/NO의 동시제거

황인을 이용한 NO제거반응에서 알칼리 첨가제를 주입함으로 인해 SO₂도 동시에 제거하기 위하여 55°C에서 0.25% w/w 석회석과 0.17% w/w 황인을 첨가하고, 1,900 ppm의 SO₂와 550 ppm의 NO가스를 유입시켰다. Fig. 10에서와 같이 1시간 이상 SO₂와 NO 모두 98%이상 제거가 가능함을 보였으며, 용액의 pH는 2.5-3.0정도를 유지하였다. 이러한 과정을 연속적으로 진행하였을 경우에도 동일한 경향을 보였다.

5. 결 론

SO₂ 및 NO를 제거하기 위해 bubbling 형태의 반응을 제작하였고 첨가제로 석회석 및 황인을 이용하여 SO₂와 NO를 동시에 제거하기 위한 기초연구를 수행하였다. 황인첨가시 NO제거효율 및 황인의 이용도 등에 영향을 미치는 요소들을 검토하기 위해 교반속도, 유입가스의 유량, 유입가스내의 산소 및 NO의 농도, 황인의 첨가농도 등을 변화시켜 실험을 하였으며 동시제거시 유입되는 SO₂ 및 석회석 등에 의한 영향도 살펴 보았다.

실험결과 NO의 제거효율 및 황인의 이용도를 향상시키는 적정범위가 존재하며, NO의 배출농도가 다양한 경우에도 적용가능함을 보였다. 황인이 용액내에서 산소와 접촉하여 생성된 액적은 물에 용해되어 인산으로 존재하며, 그 양은 시간에 따라 계속적으로 증가하여 17시간 경과후에는 1.7% 정도에 도달하며, 이를 회수하기 위하여 gas washing bottle를 이용한 결과, 일차 scrubber에 의해서도 생성된 인산액적의 98%이상을 회수할 수 있음을 보였다. 석회석과 황인을 이용하여 SO₂ 및 NO 동시제거실험에서 SO₂와 NO 모두 98%이상 제거 가능하였으며, 용액의 pH는 2.5-3.0정도를 유지함을 보였다.

감 사

본 연구는 과학기술처에서 시행한 특정연구사업의 연구결과이며, 본 연구비를 지원해 주신 과학기술처에 감사드립니다.

참고문헌

1. 손재익 외 : “대기오염 저감기술 조사분석 및 기술 개발 계획”, 한국동력자원연구소 에너지·환경연구부(1990).
2. 김성현, 이형근, 민병무, 최원길, 조항대 : “배가스로부터 SO_x와 NO_x의 동시제거를 위한 고효율공정기술 개발(I)”, 한국에너지기술연구소(1992).
3. Dalton, S. M., Toole-O’Neil, B., Bullett, B. K. and Drummond, C. K.: *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **42**(8), 1110(1992).
4. Kokkinos, A., Cichanowicz, J. E., Hall, R. E. and Sedman, C. B.: *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **41**(9), 1252(1991).
5. Yeh, J. T., Demski, R. J., Strakey, J. P. and Joubert, J. I.: *Environmental Progress*, **4**(4), 223(1985).
6. Tseng, S., Smith, K., Lani, B., Carson, W., Berisko, D. and Schultz, C.: Proceedings of Eighth Annual Coal Preparation, Utilization, Environmental Control Contractors Conference, Pittsburgh, PA, July (1992).
7. Chang, S. G. and Lin, D. K.: *Nature*, **343**, 151(1990).
8. Budavari, S.: “The Merck Index”, 11th ed., Merck & C., Inc., Rahway, NJ(1989).
9. Dean, J. A.: “Lange’s Handbook of Chemistry”, 12th ed., McGraw-Hill Book Co., New York(1979).
10. “FGD Chemistry and Analytical Methods Handbook”, EPRI(1984).
11. Liu, D. K., Shen, D. X. and Chang, S. G.: *Environ. Sci. Technol.*, **25**(1), 55(1991).
12. Aoki, M., Tanaka, H., Komiyama, H. and Inoue, H.: *J. Chem. Eng. Japan*, **15**(5), 362(1982).