

마이크로버블과 환원제를 이용한 습식 NO 및 SO₂의 동시제거

송동훈^{1,2}, 강조흥¹, 박현식¹, 송호준^{1,*}, 정용철²

¹한국생산기술연구원 울산본부 친환경재료공정연구그룹
44413 울산광역시 중구 중가로 55, 대한민국

²부산대학교 화학공학과
46241 부산광역시 금정구 부산대학로 63번길2, 대한민국

(2021년 11월 18일 접수; 2021년 12월 11일 수정본 접수; 2021년 12월 12일 채택)

Simultaneous Removal of NO and SO₂ using Microbubble and Reducing Agent

Dong Hun Song^{1,2}, Jo Hong Kang¹, Hyun Sic Park¹, Hojun Song^{1,*}, and Yongchul G. Chung²

¹Green Materials & Processes R&D Group, Ulsan Regional Division, Korea Institute of Industrial Technology
55, Jongga-ro, Jung-gu, Ulsan, 44413, South Korea

²School of Chemical Engineering, Pusan National University
2, Busandaehak-ro 63beon-gill, Geumjeong-gu, Busan, South Korea

(Received for review November 18, 2021; Revision received December 11, 2021; Accepted 12월 12, 2021)

요 약

연소시설에서는 화석연료에 포함된 질소와 황이 산소와 반응하여 대기 오염물질인 질소산화물(NO_x)과 황산화물(SO_x)을 발생시킨다. 인체에 유해하고 환경 오염을 야기하는 NO_x, SO_x를 저감하기 위해 전세계적으로 환경규제를 시행 중이며, 규제를 충족하기 위해 다양한 기술들을 적용하고 있다. 상용화된 NO_x 및 SO_x 저감방식들로 SCR (selective catalytic reduction), SNCR (selective non-catalytic reduction), WFGD (wet flue gas desulfurization) 등이 있으나 이 방식들의 단점들 때문에 NO_x, SO_x를 동시제거하는 연구가 근래 많이 수행되고 있다. 그러나 NO_x, SO_x 동시 제거 방식에서도 산화제 및 흡수제로 인한 폐수 발생에 대한 문제점, 특정 산화제를 활성화 하기 위한 촉매 및 전기분해 사용에 따른 비용 발생, 마지막으로 기체 산화제들 자체 유해성의 문제점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 NO_x, SO_x 동시처리 방식의 단점들을 보완하고자 고압분산기에서 생성된 마이크로버블과 환원제를 이용하여 비용절감 및 폐수처리 시 환경부하저감 가능성을 확인해 하고자 하였다. 분산기가 마이크로버블을 생성하는 것을 이미지 프로세싱과 ESR (electron spin resonance) 분석을 통해 확인하였으며, 마이크로버블만을 이용하여 온도에 따른 NO_x, SO_x 제거율 성능 테스트도 진행하였다. 뿐만 아니라 폐수를 저감하기 위해 환원제와 마이크로버블을 이용하여 습식으로 NO_x 제거율 약 75%, SO_x 제거율 99%를 달성하였다. 본 마이크로버블 시스템에 산화제를 함께 투여할 경우 NO_x, SO_x제거율 모두 99%이상을 달성하였다. 이러한 연구 결과를 토대로 습식산화제거방식을 적용하는 시설의 단점이었던 비용 및 환경 문제를 해결함에 기여할 수 있을 것으로 기대 된다.

주제어 : 질소산화물, 황산화물, 동시제거, 마이크로버블, 환원제

Abstract : In combustion facilities, the nitrogen and sulfur in fossil fuels react with oxygen to generate air pollutants such as nitrogen oxides (NO_x) and sulfur oxides (SO_x), which are harmful to the human body and cause environmental pollution. There are regulations worldwide to reduce NO_x and SO_x, and various technologies are being applied to meet these regulations. There are commercialized methods to reduce NO_x and SO_x emissions such as selective catalytic reduction (SCR), selective non-catalytic reduction (SNCR) and wet flue gas desulfurization (WFGD), but due to the disadvantages of these methods, many studies have been conducted to simultaneously remove NO_x and SO_x. However, even in the NO_x and SO_x simultaneous removal methods, there are problems with wastewater generation due to oxidants and absorbents, costs incurred due to the use of catalysts and electrolysis to activate specific oxidants, and the harmfulness of gas oxidants themselves. Therefore, in this research, microbubbles generated in a high-pressure disperser and reducing agents were used to reduce costs and facilitate wastewater

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hjsong@kitech.re.kr; Tel: +82-52-980-6670; Fax: +82-52-980-6669

doi: 10.7464/ksct.2021.27.4.341 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.

treatment in order to compensate for the shortcomings of the NO_x , SO_x simultaneous treatment method. It was confirmed through image processing and ESR (electron spin resonance) analysis that the disperser generates real microbubbles. NO_x and SO_x removal tests according to temperature were also conducted using only microbubbles. In addition, the removal efficiencies of NO_x and SO_x are about 75% and 99% using a reducing agent and microbubbles to reduce wastewater. When a small amount of oxidizing agent was added to this microbubble system, both NO_x and SO_x removal rates achieved 99% or more. Based on these findings, it is expected that this suggested method will contribute to solving the cost and environmental problems associated with the wet oxidation removal method.

Keywords : Nitrogen oxide, Sulfur oxide, Simultaneous removal, Microbubble, Reducing agent

1. 서 론

최근 미세먼지 원인물질로 부각되고 있는 질소산화물(NO_x)과 황산화물(SO_x)은 질소와 황이 포함된 화석연료를 연소시킬 때와 공기를 이용한 연소과정에서 발생하고, 발생된 NO_x 와 SO_x 는 대기 중 광화학반응을 통하여 스모그, 산성비 같은 환경오염을 유발할 뿐만 아니라 2차 미세먼지의 전구물질로 작용하여 인류 사망률 증가에 직접적인 영향을 끼친다[1,2].

이러한 유해성 때문에 화석연료 연소로 발생하는 NO_x 와 SO_x 를 줄이고자 세계적으로 다양한 규제들이 시행되고 있다. 유럽위원회(European Commission, EC)에서 제정하는 유럽 배출가스 기준인 EURO 6의 자동차에 대한 NO_x 배출규제는 현재 경유(0.08 g kg^{-1}), 휘발유(0.06 g kg^{-1}) 수준이며, 이를 만족하기 위해선 De- NO_x 촉매 설치가 필수적이고[3], 자동차에 사용되는 연료의 질소, 황 함유량까지 규제하고 있다[4]. 국제해사기구(IMO)에서는 선박이 운송 수단 유해가스 배출량 중 NO_x 의 약 15%, SO_x 의 5~8%를 차지하는 심각성 때문에 해양오염방지협약(MARPOL)을 채택하였으며, 해당 협약의 Annex 6의 규정 13 및 14에 따르면 모든 선박에서 배출되는 NO_x 의 배출기준을 기존보다 80% 이상 상향하고 SO_x 는 0.5% 이하로 규제하는 배출규제를 시행하고, 자동차와 마찬가지로 선박에 사용되는 연료 내 황 함유량도 규제하고 있다[5,6]. 국내에선 대표적으로 2015년 이후 지어진 화력발전소와 같은 100 MW 이상의 액체연료를 사용하는 발전시설에 대한 NO_x 와 SO_x 배출 농도를 각각 50 ppm, 20 ppm 이하로 규제하고 톤당 200만 원에 달하는 배출부담금 부과도 시행하고 있다[7].

다양한 규제들에 대응하기 위해 NO_x 와 SO_x 를 저감하기 위한 처리 방식들도 다양하게 연구되었으며, 이들은 크게 연소 전처리, 연소 조절식, 연소 후처리 세가지로 분류 가능하다. 연소 전처리 방식에는 화석연료에 흡착제 등을 투입하여 질소와 황을 제거하고 포화된 흡착제를 재생시켜 재사용하는 연료정제방식[4]과 석탄의 가스화 과정에서 발생하는 황을 고온에서 탈황제로 제거하는 고온건식탈황방식[8]이 있다. 연소 조절 방식에는 연소실 내부에 물을 분사하여 연소 온도를 조절하여 thermal NO_x 발생을 저감시키는 물 분사 연소 방식과 연료와 산소의 비율 및 연료 주입 형태를 조절하거나 화염형태에 따른 NO_x 발생을 저감시키는 다단연소형, 박막화염형, 복합화염형 같은 저 NO_x 버너 방식이 있다[9].

그러나 연소 전처리는 연료비를 상승시켜 운전비용이 증가하

고 기존 연소설비에는 연소조절방식 적용이 어렵다는 단점[10] 때문에 정제되지 않은 화석연료와 기존 연소설비를 사용하면서 배기가스의 오염물질을 저감시킬 수 있는 후처리 방식 연구에 많은 관심이 집중되고 있다. 연소 후처리 방식에는 Al_2O_3 [11], Co-Pd 제올라이트[12]와 같은 촉매를 사용하여 NH_3 로 NO_x 를 선택적으로 환원시키는 선택적촉매환원법(SCR)과 촉매를 사용하지 않고 고온에서 NH_3 [13]나 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ [14] 같은 환원제를 사용하여 NO_x 를 환원시키는 선택적무촉매환원법(SNCR), 석회석 슬러리와 SO_x 를 반응시켜 석고를 생성하는 습식석회석고법(WFGD)[15]이 있다. 이러한 연소 후처리 방식들은 제거 효율이 90% 이상으로 높지만 NO_x 와 SO_x 의 동시제거가 불가능하고 SCR의 경우 촉매 피독 현상으로 인한 성능저하 및 고가의 촉매 사용에 따른 운전비용 증가, SNCR은 미반응된 환원제의 누출로 인한 2차 오염발생과 고온 운전조건에 따른 운전비용 증가, WFGD는 다량의 폐수 발생과 부산물 석고의 낮은 단가로 인한 비용적 문제, NO_x , SO_x 제거설비 동시설치를 위한 넓은 공간이 필요하다는 단점이 있다[16-18].

따라서 하나의 설비에서 습식으로 NO_x 와 SO_x 를 동시에 제거하는 연구들이 대안으로서 활발하게 이루어지고 있다. 습식 NO_x , SO_x 동시제거를 위해서는 NO_x 의 대부분을 차지하고 있는 NO가 물에 대한 용해도가 낮으므로 용해도가 20배 이상 뛰어난 NO_2 로 산화시켜야 한다[6]. 이를 위해 액상에선 NaClO_3 [19], NaClO_2 [20], NaClO [21], KMnO_4 [22] 같은 산화제로 NO를 산화시키는 방식과 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 의 전기분해[23] 및 H_2O_2 를 hematite 촉매로 분해하여 얻은 라디칼[24]로 NO를 산화시키는 방식이 있으며, 기상에서는 ClO_2 [25] 또는 O_3 [26]로 NO를 산화시키는 방식들이 있다. 하지만 산화된 NO_2 와 일부 NO가 용해되어 생성하는 질산염은 폐수처리의 어려움을 유발하고[27], 전기분해 및 촉매사용에 대한 비용, O_3 생성을 위한 비용 같이 추가적인 환경오염 유발과 운전비용을 증가시키는 문제점이 남아있다[28].

본 연구에서 습식 NO_x , SO_x 동시제거의 문제점인 폐수처리와 운전비용을 마이크로버블 기술과 환원제 적용을 통해 줄이고자 하였다. 마이크로버블은 지름이 $50 \mu\text{m}$ 이하인 버블이며, 현재 오수처리에 많이 사용되고 있는 기술이다[29]. 마이크로버블은 크기가 일반버블보다 작기 때문에 부력에 대한 반발이 커서 용액 내 체류시간이 길고, 체류하는 동안 버블 속 기체가 용액에 용해되면서 점점 크기가 작아지다가 소멸되는 특성을 가지고 있다. 이때 마이크로버블 주위에 있던 이온들은 순간적

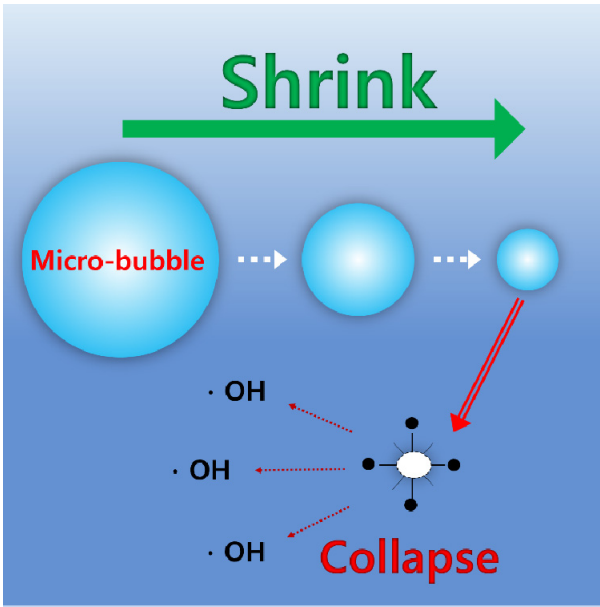


Figure 1. Schematic diagram of microbubble behavior.

인 부피 변화 속도만큼 마이크로버블에서 벗어나지 못하여 마이크로버블 표면의 이온 밀도가 증가하면서 OH라디칼을 생성한다. 생성된 OH라디칼은 매우 높은 산화력을 지니고 있으므로, 본 연구에서는 마이크로버블의 OH라디칼로 산화제를 대체하여 산화제의 사용량을 저감할 수 있을 것으로 예상하였다 [30]. 마이크로버블의 OH라디칼 생성과정은 Figure 1에 모식화하였다. 그리고 환원제로 질산염 생성을 억제해 폐수 처리를 용이하게 하고자 하였다. 이러한 전략을 기반으로 고압분산기에서 생성된 마이크로버블의 OH라디칼을 이용하여 전기분해 및 촉매 방식을 사용하지 않는 친환경, 저비용으로 NO를 NO₂로 산화시키고, 마이크로버블 용액에 환원제 Na₂SO₃, K₂SO₃를 첨가하여 NO와 NO₂, HNO₂, HNO₃를 환원시켜 폐수가 적은 고효율의 습식 NO_x, SO_x 동시 제거 마이크로버블 시스템을 연구하였다. 본 연구에서는 본 시스템의 온도에 따른 버블성능, 환원제에 따른 제거율을 확인해 보았으며 마지막으로 산화제의 소량 첨가에 따른 제거율 향상 가능성을 확인하였다.

2. 실험방법

2.1. 흡수제 및 마이크로버블 시스템 성능실험 장치 및 방법

본 연구에서 마이크로버블을 이용한 NO_x, SO_x 동시제거의 특성 고찰을 위해 설계한 실험 장치 모식도를 Figure 2에 나타내었다.

실험에 사용된 가스는 RIGAS社에서 제작한 O₂, CO₂ (20%, 24%, N₂ balance) 혼합가스와 NO (800 ppm, N₂ balance) 가스 그리고 SO₂ (800 ppm, N₂ balance) 가스였다. 모사가스는 나노앤스페이스社의 MFC로 가스유량을 조절하고, MFC를 통과한 모사가스를 가스믹서에서 혼합하여 실험에 사용하였다. 마이크로버블 반응기 속 노즐은 마이크로버블을 생성하기 위해 (주)대양분산기社에서 구입한 고압분산기(DY101CF-E)를 이용하였

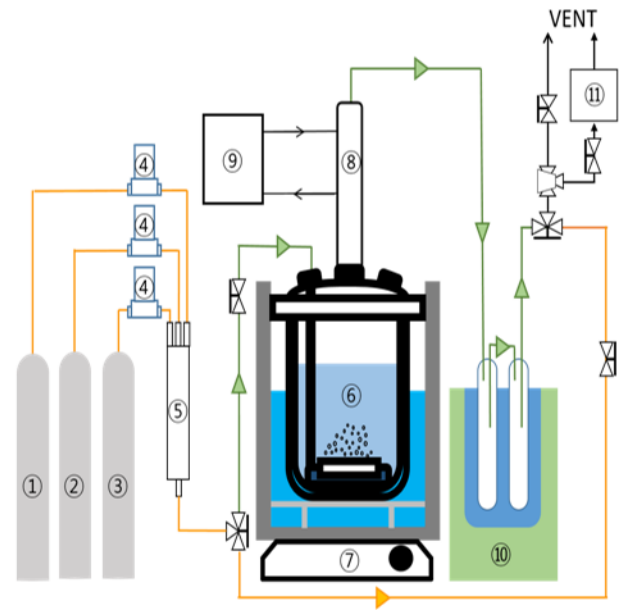


Figure 2. Schematic diagram of experimental setup. ① O₂, CO₂ cylinder, ② NO cylinder, ③ SO₂ cylinder, ④ mass flow controller, ⑤ gas mixer, ⑥ microbubble reactor, ⑦ water bath, ⑧ glass condenser, ⑨ water chiller, ⑩ cold trap, ⑪ gas analyzer.

다. 반응기 내 용액의 온도는 Scilab社의 항온수조(MbWCL-3)를 이용하여 조절하였다. 분산기를 통과한 모사가스 속의 수분은 분석기의 고장을 유발하므로 이를 제거하기 위해 유리 콘덴서와 Lklab社의 저온순환조(LC-LT208)를 연결하여 1차적으로 응축시켰으며, 콘덴서에서 제거되지 못한 수분은 2차적으로 Lklab社의 저온동결트랩(CTB40)을 이용하여 응축시켰다. 마지막으로 반응전후의 모사가스 농도는 Hubei Cubic-Ruiyi社에서 제작한 UV-DOAS, NDIR 방식의 분석기(Gasboard 3000UV)를 사용하여 측정하였다.

증류수 5 L에 흡수제를 0.1 M만큼 희석시켜 제조한 흡수액과 가스유량 2 L min⁻¹에 각각 NO 200 ppm, SO₂ 200 ppm, CO₂ 12%, O₂ 10% 농도의 모사가스를 사용하여 실험을 진행하였다. 가스실린더로부터 토출되는 가스의 압력은 3 bar-g를 유지하였다. 흡수제로는 Na₂SO₃ (ACS reagent ≥ 98%, Sigma-Aldrich社), K₂SO₃ (extra pure ≥ 97%, Junsei社), NaClO₂ (RT 80%, Sigma-Aldrich社)를 사용하였고, 항온수조를 이용하여 20 및 50 °C 온도에서 온도에 따른 마이크로버블 성능비교도 수행하였다.

2.2. 마이크로버블 특성분석 장치 및 방법

고압분산기에서 마이크로버블의 생성 및 라디칼의 유무를 확인하고자 고성능 DSRL 카메라(a7III, Sony社)와, 2배울 렌즈 (24 mm f/14 probe lens, Laowa社)를 사용하여 버블과 마이크로 스케일(OBM1/100, Olympus社)을 촬영 후, Image J라는 프로그램을 이용하여 버블과 스케일 크기를 비교하는 이미지프로세싱을 수행하였다. 라디칼 존재 유무 확인은 전자스핀공명 (electron spin resonance, ESR) 장비(JES-FA100, JEOL社)를 사용하여 확인하였다.

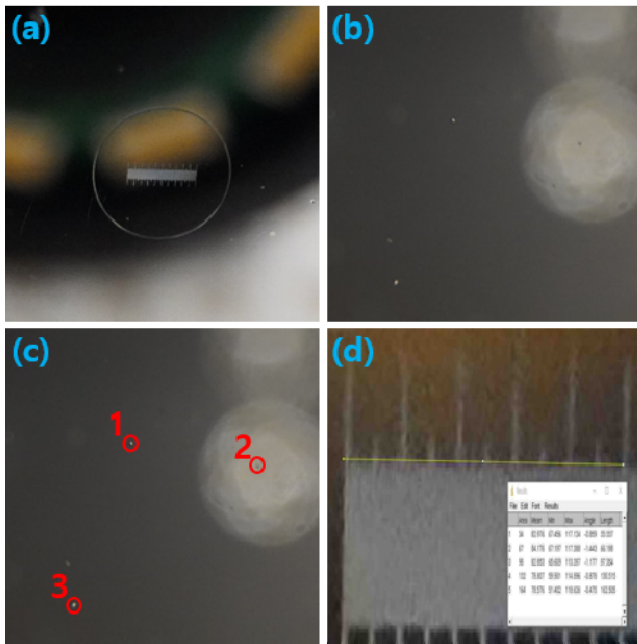


Figure 3. Picture of microbubble and micro scale. (a) micro scale, (b) microbubble, (c) selected bubble in picture for measure, (d) micro scale size calculation.

버블 크기를 확인하기 위해 모사가스를 분산기에서 토출시키는 동안 카메라와 렌즈를 이용하여 근접사진을 촬영하고, 동일한 거리 및 동일한 배율에서 검교정된 마이크로 스케일을 촬영하여 버블크기를 측정하였으며 공인시험기관의 입회 하에 진행하였다.

마이크로버블의 OH라디칼 발생 여부를 확인하기 위해 증류수에 모사가스를 분산기에서 토출시킨 후, 5,5-dimethyl-1-pyrroline-n-oxide (DMPO, GC ≥ 97%, TCI社)를 투여하고 ESR장비로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 마이크로버블 특성 분석

본 연구에서 생성된 버블은 크기가 매우 작아 2배율 렌즈를 사용하여 촬영하였으며, 그 사진은 Figure 3과 같다. 마이크로 스케일(Figure 3(a))의 사진 속 픽셀 개수를 계산하여 마이크로

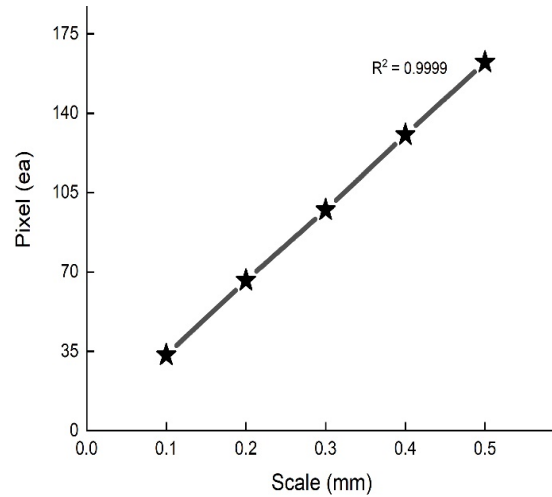


Figure 4. Number of pixels in each micro scale graduation.

버블(Figure 3(b))에 들어가는 픽셀 개수를 구함으로써 마이크로버블의 지름을 계산하였다. 마이크로스케일(Figure 3(a))은 image J 프로그램을 활용하여 0 ~ 0.5 mm에 해당하는 픽셀 수를 Table 1에 나타내었고, 스케일의 결과값을 그래프화하여 Figure 4와 같이 선형을 이루는 것을 확인하여 마이크로스케일의 정확도를 확인하였다. 마이크로스케일과 동일하게 마이크로버블의 픽셀 수를 얻었고, 픽셀 하나당 길이와 버블의 지름은 Equation (1-2)을 이용하여 구하였다.

$$Scale(mm) \div Pixel(ea) = Pixel\ length(mm/ea) \quad (1)$$

$$Pixel\ length(mm/ea) \times Pixel(ea) = Bubble\ length(\mu m) \quad (2)$$

Table 2에 나타난 것과 같이 버블의 지름이 평균 50 μm 이 하인 것을 확인 하였으며, 이와 같은 이미지프로세싱 기법을 통해 본 시스템에서 생성되는 버블이 마이크로버블임을 확인 하였다.

마이크로나노버블에서 OH라디칼이 발생하는 것을 확인하기 위해 ESR spin-trapping technique 분석을 수행하였다. ESR spin-trapping technique은 반응성이 좋아 빨리 소멸되는 라디칼을 ESR장비에서 분석할 수 있도록 ESR이 검출가능한 spin-adduct를 생성시키는 spin-trap 물질을 이용하는 분석법이다. Spin-trap 물

Table 1. Number of pixels in each micro scale graduation

Scale (mm)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Pixel (ea)	33.337	66.188	97.354	130.515	162.505

Table 2. Measured bubble diameter

Bubble No.	Pixel (ea)	Bubble length (mm)	Bubble length (μm)
1	13.333	0.0406	40.6
2	15.004	0.0457	45.7
3	16.502	0.0503	50.3
Average.		0.0455	45.6

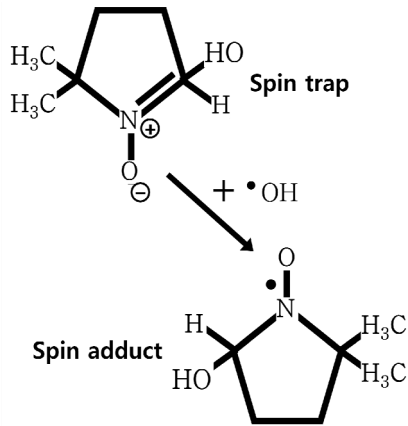


Figure 5. Mechanism of spin-adduct generation.

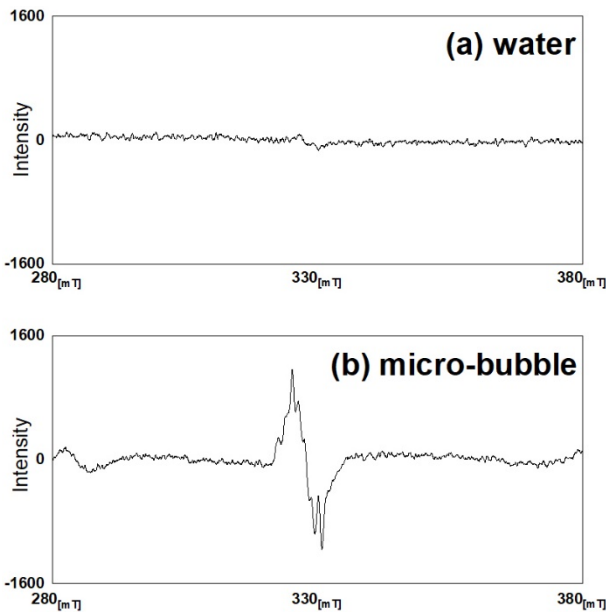


Figure 6. ESR spectrum. (a) spectrum of fresh water with DMPO, (b) spectrum of microbubble-dispersed water with DMPO.

질 중 DMPO를 이용하여 실험을 진행하였으며, spin-adduct 생성 메커니즘은 Figure 5에 나타내었다[31]. 일반 증류수에 DMPO를 희석하여 교반시킨 용액과 반응기에서 질소를 이용하여 마이크로버블이 생성되어 있는 증류수에 DMPO를 희석하여 얻은 용액을 ESR로 분석하였으며 Figure 6에 표시하였다. 증류수와 DMPO를 섞은 용액(Figure 6(a))에서는 ESR 피크가 측정되지 않았고, 마이크로버블 용액과 DMPO를 섞은 용액(Figure 6(b))에서는 피크가 나타났다. Spin-adduct가 있을 경우 피크가 나타나고, 없을 경우 피크가 없다는 Shoji et al.[31]의 연구결과에 따라, DMPO-OH는 DMPO와 OH라디칼이 반응해서 생기는 생성물이므로 OH라디칼이 생성되는 것을 확인하였다.

3.2. 마이크로버블 시스템의 NO_x, SO_x 동시제거 성능 테스트

마이크로버블 자체의 NO_x, SO_x 제거 성능을 확인하기 위해

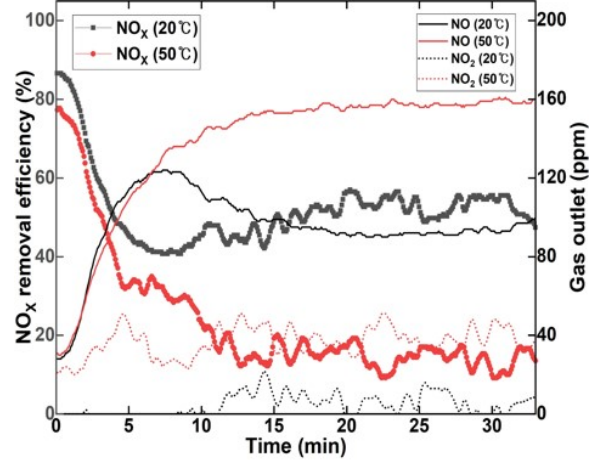


Figure 7. Effect of initial temperature of microbubble on removal NO_x efficiency.

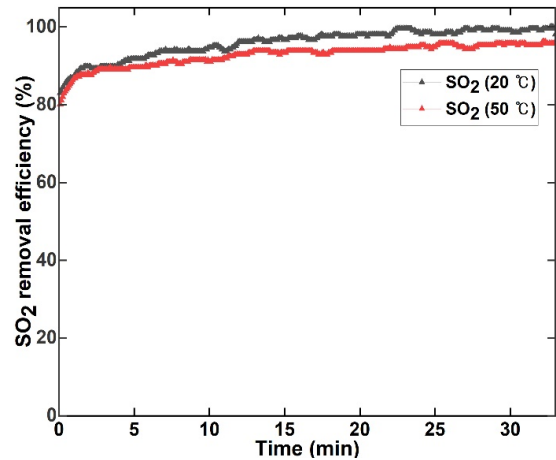


Figure 8. Effect of initial temperature of microbubble on removal SO₂ efficiency.

첨가제 투입 없이 20 °C 및 50 °C에서 NO_x, SO_x 동시제거실험을 진행하였다. 온도에 따른 NO_x의 제거율은 Figure 7에 나타났다. 마이크로버블에서 생성되는 OH라디칼과 NO_x의 반응메커니즘은 Equation (3-4)와 같다[32].

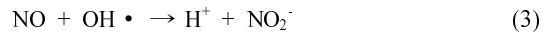
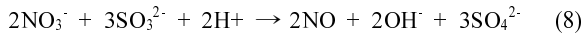
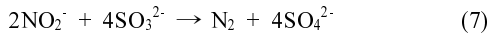
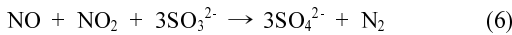


Figure 7에 나타낸 NO 배출량을 통해 NO의 NO₂로의 산화 정도는 20 °C, 50 °C 조건에서는 각각 약 50%, 20%였다. 용액의 온도가 높을수록 기체의 운동량이 커지면서 버블의 크기도 커지기 때문에[33] 반응온도가 높아짐에 따라 마이크로버블보다 큰 버블이 생성되고 OH라디칼의 발생량이 현저히 줄어들어 산화력이 낮아진 것으로 사료된다. 또한 NO₂의 물에 대한 용해반응이 발열반응이므로 온도가 높아질수록 물에 대한 용해도가 낮아지기 때문에 제거율이 낮아진 것으로 추정된다. NO_x의 평균 제거율은 20 °C, 50 °C에서 각각 약 50%, 25.5%의 제거율을 보였다. 온도에 따른 SO₂의 제거율은 Figure 8에 나

타냈다. 20 °C에서 50 °C보다 약간 높은 제거율을 보였으며, 이는 SO₂의 물에 대한 용해도는 온도가 증가할수록 감소한다는 기존 연구결과[34]와 일치한다. SO₂는 물에 대한 용해도가 높기 때문에 온도와 OH라디칼의 큰 영향을 받지 않고 두 온도 조건에서 모두 90% 이상의 제거율을 보였다.

마이크로버블 시스템의 온도를 NO_x와 SO_x 제거율이 높게 나왔던 20 °C로 고정하고 제거율을 더 높이기 위해 첨가제를 투입하여 NO_x, SO_x 동시제거실험을 수행하였다. 첫 번째로 폐수를 줄이면서 제거율을 향상시키기 위해 환원제를 추가하였다. 반응성이 우수한 황산염계 환원제인 Na₂SO₃와 K₂SO₃를 사용하였으며, 황산염이온과 NO_x의 반응식은 Equation (5-8)[16,35-37]과 같다.



NO와 NO₂가 물에 녹아 생성되는 질산염은 독성을 가지고 있어 폐수처리에 큰 어려움이 있기 때문에 기존 습식 산화 연구의 단점으로 지적되어 왔다. 그러나 황산염 환원제를 사용하여 Equation (5-8)처럼 NO_x를 환원시켜 질산염(HNO₂, HNO₃) 생성을 줄이거나 질산염을 환원시킬 수 있어 폐수를 줄일 수 있다. 20 °C에서 환원제에 대한 NO_x, SO_x 동시제거 실험결과는 각각 Figure 9과 Figure 10에 나타내었다. Na₂SO₃와 K₂SO₃ 환원제에 대해 NO_x의 제거율은 전체시간 평균으로 각각 약 75%, 52%를 달성하였다. Xiang et al. [38]의 연구결과에서는 Na₂SO₃와 K₂SO₃의 NO 제거율이 근소한 차이를 보였던 것과 달리 본 연구에서는 큰 차이를 보였다. 이는 마이크로버블에서 발생한 OH라디칼과 상관관계가 있을 것으로 판단되며, 앞서 마이크로버블에서 라디칼이 생성되는 것을 규명한 Takahashi et al. [30]의 연구에서 첨가제의 이온에 따라 spin의 피크가 약해졌다는 것과 관련하여 Na⁺과 K⁺간의 OH라디칼에 대한 반응

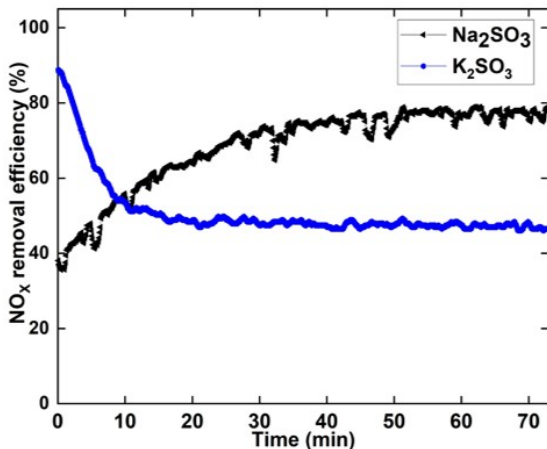


Figure 9. Effect of reductant on NO_x removal efficiency.

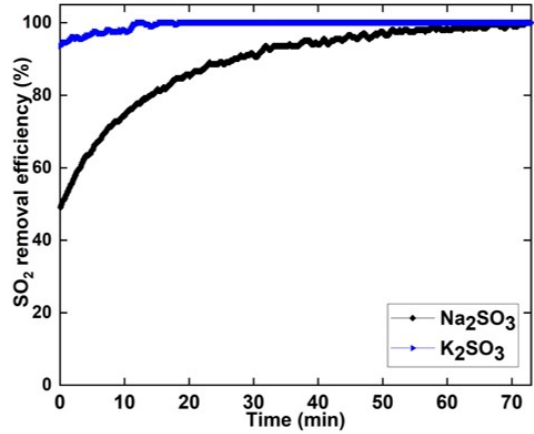


Figure 10. Effect of reductant on SO₂ removal efficiency.

성 차이로 인해 OH라디칼의 활성화에 차이를 보이는 것으로 사료된다. 뿐만 아니라 앞서 Figure 7에서는 NO₂가 분석기에서 검출 되었지만 환원제를 첨가한 실험에서는 NO만 검출되고 NO₂는 검출되지 않아 S₂O₃²⁻ 이온의 환원력 차이는 아닌 것으로 보인다. SO_x 제거는 Na₂SO₃의 초기 제거율이 낮지만 시간이 지날수록 증가하여 K₂SO₃와 같이 99% 이상의 제거율을 보이므로 SO_x 제거성능은 K₂SO₃가 우수하였지만 NO_x 제거성능까지 고려하여 환원제로는 Na₂SO₃를 보다 우수한 첨가제로 선정하였다.

마이크로버블에 Na₂SO₃ 환원제를 사용하여 NO_x를 환원시켜 폐수를 줄이고자 의도한 실험을 통해 NO_x 제거율을 25% 향상시켰으며, NO₂는 모두 제거되고 NO만 검출되는 결과를 얻었다. NO_x 제거율을 더욱 높이기 위해 두 번째로 NO의 산화력을 높이는 산화제를 추가하였다. Zhao et al. [39]의 연구내용 중 산화력이 우수했던 산화제 NaClO₂를 추가 첨가제로 선정하였고, NO와의 반응식은 Equation (8 - 10) [40]에 나타내었다. 앞선 실험에서 환원 성능이 우수하였던 Na₂SO₃와 NaClO₂를 혼합하여 흡수제를 제조하고 20 °C에서 NO_x, SO_x 동시제거 실험을 진행하였고 결과는 Figure 11에 나타내었다.

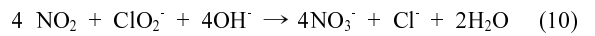
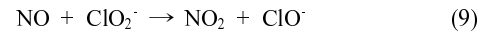
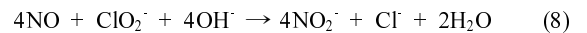


Figure 11에 나타난 것과 같이 NaClO₂ 산화제를 투입함으로써 NO_x 제거율이 95%를 달성하였다. 이러한 높은 제거율이 나타난 이유는 마이크로버블이 산화시키지 못한 NO가 NaClO₂의 도움으로 Equation (8,9)과 같이 산화되고, Na₂SO₃가 생성된 NO₂를 Equation (7)과 같이 환원시킨 것으로 추정된다. 또한 환원제와 산화제를 투입한 마이크로버블 시스템에서 NO_x, SO_x 동시제거는 2시간 이상 높은 제거율을 보였다. 앞선 마이크로버블의 테스트 결과 NO_x 제거율은 약 50%였으나 환원제를 투입함으로써 75%를 달성하였고 마지막으로 산화제를 함께 투입하여 99%의 제거율을 달성하였다. 이로 인해 환원제의

Table 3. Chemical price per mol

Chemical	Reagent price	Reagent weight	wt %	Molecular weight	Price per mol
NH ₃	79,500 KRW	900 g	30%	17 g mol ⁻¹	5,006 KRW mol ⁻¹
CaCO ₃	162,600 KRW	500 g	98%	100 g mol ⁻¹	33,183 KRW mol ⁻¹
NaClO ₂	190,500 KRW	1000 g	80%	90 g mol ⁻¹	21,537 KRW mol ⁻¹
Na ₂ SO ₃	95,600 KRW	1000 g	98%	126 g mol ⁻¹	12,256 KRW mol ⁻¹

Table 4. Expected chemical cost of SCR + WFGD, SNCR + WFGD, and this study

	SCR	SNCR	This study
NH ₃ cost	6,007 KRW	7,509 KRW	X
CaCO ₃ cost	33,183 KRW	33,183 KRW	X
NaClO ₂ cost	X	X	10,768 KRW
Na ₂ SO ₃ cost	X	X	12,256 KRW
Total	39,190 KRW	40,692 KRW	23,024 KRW

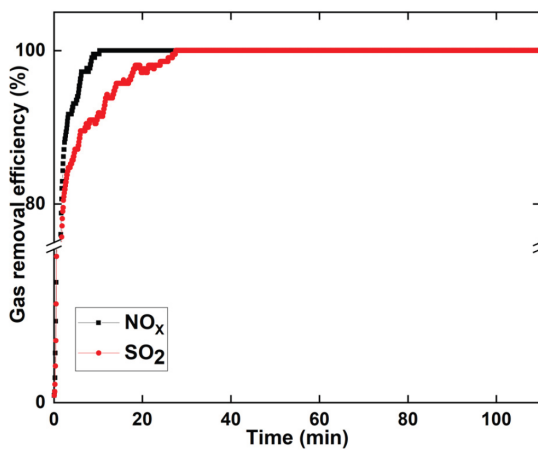


Figure 11. NO_x, SO₂ removal efficiency of NaClO₂ + Na₂SO₃ solution.

NO_x 제거에 기여도는 25%인 것을 판단할 수 있었으며, 산화제의 기여도는 본 시스템에서 24%를 차지한다고 판단된다.

NO_x, SO_x 제거에 투입되는약품 비용 비교를 통해 마이크로버블 시스템이 기존의 SCR, SNCR보다 얼마나 더 경제적인지 간단히 추정해 보고자 하였다. Sigma-aldrich社에서 판매하는 시약들의 1몰당 가격을 Table 3에 계산하여 나타내었다. NO_x와 약품 반응의 당량비는 국내 대기배출시설 제도·관리기술 참고자료를 참고하였으며, SCR의 경우 NO_x의 약 1.2배의 암모니아를 투여하고, SNCR의 경우 약 1.5배 투여하는 것을 권장하고 있다. 그리고 SCR, SNCR과 함께 설치하는 WFGD에 사용되는 CaCO₃는 1 대 1 비율로 계산하였다. 마이크로버블을 사용할 경우 NO의 50%는 마이크로버블로 인해 산화되므로 산화제 당량비는 0.5배 그리고 환원제는 1:1 비율로 투여하는 것을 가정하고 공정별 NO_x 1몰 처리에 필요한 총 약품 비용을 Table 4에 나타내었다.

Table 4에 나타낸 바와 같이 시스템의 고정운영비인 약품 가격이 본 마이크로버블시스템이 SCR+WFGD 및 SNCR+WFGD 대비 더욱 저렴한 것을 알 수 있다. 뿐만 아니라 촉매 교체

비용, 가스 승온비용이 추가될 경우 마이크로버블 시스템이 월등히 저렴한 운전비용을 가질 것이기 때문에 본 연구에서 사용된 마이크로버블시스템이 경제적으로 강점을 가질 것으로 기대된다.

4. 결론

본 연구에서는 마이크로버블과 첨가제를 사용하여 NO_x, SO_x 동시제거 성능시험을 수행하였다. 이미지프로세싱 방식을 통해 마이크로버블의 크기를 측정하였고, ESR spin-trapping technique을 통해 마이크로버블에서 OH라디칼이 생성되는 것을 확인하였다. 화학적 첨가제 없이 마이크로나노버블 단독 사용에 의한 NO_x, SO_x 동시제거 성능은 약 50%, 90% 임을 확인하였으며, 환원제를 첨가하여 NO_x, SO_x의 제거율을 각각 약 75%, 99%까지 향상시켰고, 산화제를 함께 투여함으로써 NO_x, SO_x의 제거율은 각각 약 95%, 99%까지 향상되었다. 이러한 결과들은 유지비 및 설치비가 비싸고 NO_x, SO_x 동시제거가 불가능한 건식탈질설비(SCR, SNCR)와 습식탈황설비(WFGD)에 비해 매우 우수할 뿐만 아니라, 기존에 활발히 연구가 진행되고 있는 습식 NO_x, SO_x 동시제거에 비해 비용적 측면에서 우수할 것으로 생각된다. 뿐만 아니라 마이크로버블을 이용하여 우수한 제거율을 얻었다는 점에서 약품 사용량을 절감할 수 있고, 본 연구를 통해 환원제가 오염물질 제거에 미치는 영향과 산화제의 영향을 대략적으로 구분해 볼 수 있었으므로, 각각의 성능을 가늠할 수 있는 지표를 통해 환경적 측면에서 폐수를 적게 발생시키는 첨가제 혼합비를 구할 가능성을 보게 되었다.

감사

본 논문은 한국생산기술연구원 기관주요사업 “전주기적 자원순환 대응 친환경 생산시스템 기술개발(2/6) (kitech-EO-21-0014)” 과 중소벤처기업부의 기술개발사업(S2916047)의 지원으로 수행되었습니다.

References

- Lee, S. I., Cho, K. C., and Shin, C. K., "Development of Magnetic Fluid Scrubber for NO_x and SO_x Gas," *J. Korea Soc. Environ. Administration*, **5**(2), 429-436 (1999).
- Gong, S. Y., Bae, H. J., Yoon, D. O., Hong, S. P., and Park, H. Y., "A Study on the Health Impact and Management Policy of PM_{2.5} in Korea I," Korea Environment Institute, Research Report, No. 2012-03, 1-209 (2012).
- Park, C. W., Kim, H. S., Woo, S. J., and Kim, Y. R., "Study on Emission Reduction with Injection Strategy and Exhaust-Gas Recirculation in Gasoline Direct Injection Engine," *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. B*, **36**(3), 335-342 (2012).
- Kwon, J. M., and Lee, C. H., "Novel Adsorbent for Production of Ultra Low Sulfur Diesel," *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **12**(2), 1717 (2006).
- Park, M. S., Hong, R. J., and Han, N. H., "A Study on the International Instruments of Air Pollution Prevention from Ships," *Maritime Law & Policy Review*, **21**(2), 1-36 (2009).
- Lee, J. H., Kim, B. J., Jeon, S. B., Cho, J. H., Kang, M. K., and Oh, K. J., "Oxidation and Removal of NO Emission from Ship Using Hydrogen Peroxide Photolysis," *Clean Technol.*, **23**(3), 294-301 (2017).
- Park, C. H., and Kim, Y. S., "A Study on NO_x Emission Control Methods in the Cement Firing Process Using Data Mining Techniques," *J. Korean Soc. Qual. Manag.*, **46**(3), 739-752 (2018).
- Jung, Y. K., Lee, J. D., Park, N. K., and Lee, T. J., "Effect of Additives on Zinc-based Desulfurization Sorbents for hot Coal Gas Clean-up," *J. Korean Ind. Eng. Chem*, **7**(1), 169-172 (2003).
- Kim, S. J., "Low NO_x Combustion Technology," *Clean Technol.*, **2**(1), 22-31 (1996).
- Jeong, H. U., "Development of Funnel Integrated Type SO_x Scrubber," *BSNAK*, **56**(1), 34-38 (2019).
- Burch, R., Halpin, E., and Sullivan, J., "A Comparison of the Selective Catalytic Reduction of NO_x over Al₂O₃ and Sulphated Al₂O₃ Using CH₃OH and C₃H₈ as Reductants," *Appl. Catal. B*, **17**(1-2), 115-129 (1998).
- Pieterse, J. A. Z., van den Brink, R. W., Booneveld, F. A., and de Bruijn, F. A., "Influence of Zeolite Structure on the Activity and Durability of Co-Pd-zeolite Catalysts in the Reduction of NO_x with Methane," *Appl. Catal. B*, **46**(2), 239-250 (2003).
- Bae, S. W., Roh, S. A., and Kim, S. D., "NO Removal by Reducing Agents and Additives in the Selective Non-catalytic Reduction (SNCR) process," *Chemosphere*, **65**(1), 170-175 (2006).
- Seo, J. H., Kim, Y. J., Cho, K. H., Cho, J. S., Han, K. H., and Yoon, D. Y., "Trend of Nitrogen Oxide Reduction Technologies in Cement Industry," *Resour. Recycl.*, **29**(6), 114-124 (2020).
- Ma, X., Kaneko, T., Tashimo, T., Yoshida, T., and Kato, K., "Use of Limestone for SO₂ Removal from Flue Gas in the Semidry FGD Process with a Powder-particle Spouted Bed," *Chem. Eng. J.*, **55**(20), 4643-4652 (2000).
- Sun, B., Dong, K., Zhao, W., Wang, J., Chu, G., Zhang, L., Zou, H., and Chen, J. F., "Simultaneous Absorption of NO_x and SO₂ into Na₂SO₃ Solution in a Rotating Packed Bed with Preoxidation by Ozone," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58**(19), 8332-8341 (2019).
- Choi, J. S., Johari, S., Lee, S. D., and Lee, H., "Ionic Liquids as a SO₂ Absorption Media," *Clean Technol.*, **18**(1), 22-30 (2012).
- Lee, S. K., and Cho, K. M., "A Circulating Fluidized Bed Scrubbing Technology for Dry Removal of the SO_x and NO_x of Coal Combustion Gases," KOES SPRING MEETING Proceeding, 69-74 (1999).
- Shi, D., Sun, G., and Cui, Y., "Study on the Removal of NO from Flue Gas by Wet Scrubbing Using NaClO₃," *J. Serb. Chem. Soc.*, **84**(10), 1183-1192 (2019).
- Zhao, Y., Liu, F., Guo, T., and Zhao, Y., "Experiments and Reaction Characteristics of Liquid Phase Simultaneous Removal of SO₂ and NO," *Sci. China E*, **52**(6), 1768-1775 (2009).
- Han, Z., Liu, B., Yang, S., Pan, X., and Yan, Z., "NO_x Removal from Simulated Marine Exhaust Gas by Wet Scrubbing Using NaClO Solution," *J. Chem.*, 2017, 1-10 (2017).
- Brogren, C., Karlsson, H. T., and Bjerle, I., "Absorption of NO in an Alkaline Solution of KMnO₄," *Chem. Eng. Technol.*, **20**(6), 396-402 (1997).
- Huang, H., Hu, H., Fan, M., Chen, J., Yuan, S., and Annanurov, S., "Mechanistic Research on NO Removal by K₂S₂O₈ with Electrochemical Catalysis," *Chem. Eng. J.*, **382**, 122873 (2020).
- Ding, J., Zhong, Q., Zhang, S., Song, F., and Bu, Y., "Simultaneous Removal of NO_x and SO₂ from Coal-fired Flue Gas by Catalytic Oxidation-removal Process with H₂O₂," *Chem. Eng. J.*, **243**, 176-182 (2014).
- Johansson, J., Heijnesson Hultén, A., Ajdari, S., Nilsson, P., Samuelsson, M., Normann, F., and Andersson, K., "Gas-Phase Chemistry of the NO-SO₂-ClO₂ System Applied to Flue Gas Cleaning," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57**(43), 14347-14354 (2018).
- Kang, M. S., Shin, J., Yu, T. U., and Hwang, J., "Simultaneous Removal of Gaseous NO_x and SO₂ by Gas-phase Oxidation with Ozone and Wet Scrubbing with Sodium Hydroxide," *Chem. Eng. J.*, **381**, 122601 (2020).
- Jang, J. H., Song, H. J., Ankur, G., Shin, S. B., Lee, J. H., Park, J. W., and Jang, H. Y., "Physicochemical Nitrate Removal for High Strength Industrial Wastewaters," *Theor. Appl. Chem. Eng.*, **13**(2), 1783-1786 (2007).

28. Chang, M. B., Lee, H. M., Wu, F., and Lai, C. R., "Simultaneous Removal of Nitrogen Oxide/Nitrogen Dioxide/Sulfur Dioxide from Gas Streams by Combined Plasma Scrubbing Technology," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **54**(8), 941-949 (2004).
29. Cha, H. S., "Present State and Future Prospect for Microbubble Technology," *Bulletin of Food Technology*, **22**(3), 544-552 (2009).
30. Takahashi, M., Chiba, K., and Li, P., "Free-Radical Generation from Collapsing Microbubbles in the Absence of a Dynamic stimulus," *J. Phys. Chem. B*, **111**(6), 1343-1347 (2007).
31. Shoji, T., Li, L., Abe, Y., Ogata, M., Ishimoto, Y., Gonda, R., Mashino, T., Mochizuki, M., Uemoto, M., and Miyata, N., "DMPO-OH Radical Formation from 5, 5-Dimethyl-1-pyrroline N-Oxide (DMPO) in Hot Water," *Anal. Sci.*, **23**(2), 219-221 (2007).
32. Adewuyi, Y. G., Khan, M. A., and Sakyi, N. Y., "Kinetics and Modeling of the Removal of Nitric Oxide by Aqueous Sodium Persulfate Simultaneously Activated by Temperature and Fe²⁺," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**(2), 828-839 (2014).
33. Lin, T. J., Tsuchiya, K., and Fan, L. S., "Bubble Flow Characteristics in Bubble Columns at Elevated Pressure and Temperature," *AIChE J.*, **44**(3), 545-560 (1998).
34. Wilhelm, E., Battino, R., and Wilcock, R. J., "Low-Pressure Solubility of Gases in Liquid Water," *Chem. Rev.*, **77**(2), 219-262 (1977).
35. Xiao, Z., Li, D., Zhu, Q., and Sun, Z., "Simultaneous Removal of NO and SO₂ through a New Wet Recycling Oxidation-reduction Process Utilizing Micro-nano Bubble Gas-liquid Dispersion System Based on Na₂SO₃," *Fuel (Lond)*, **263**, 116682 (2020).
36. Takeuchi, H., Ando, M., and Kizawa, N., "Absorption of Nitrogen Oxides in Aqueous Sodium Sulfite and Bisulfite Solutions," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **16**(3), 303-308 (1977).
37. Weisweiler, W., and Blumhofer, R., "Absorption of NO_x in Aqueous Solutions of Na₂SO₃/NaHSO₃ and Simultaneous Absorption of NO_x and SO₂ in NaOH (by means of a double stirred cell)," *Ger. Chem. Eng.*, **4**, 241-247 (1984).
38. Xiong, Y., Zeng, Y., Cai, W., Zhang, S., Ding, J., and Zhong, Q., "Experimental Study on Reaction Characteristics of NO in (NH₄)₂SO₃ Solution," *J. Ind. Eng. Chem.*, **65**, 380-386 (2018).
39. Zhao, Y., Guo, T., Chen, Z., and Du, Y., "Simultaneous Removal of SO₂ and NO Using M/NaClO₂ Complex Absorbent," *Chem. Eng. J.*, **160**(1), 42-47 (2010).
40. Brogren, C., Karlsson, H. T., and Bjerle, I., "Absorption of NO in an Aqueous Solution of NaClO₂," *Chem. Eng. Technol.*, **21**(1), 61-70 (1998).