

전자빔에 의한 배연가스 정화를 위한 탈황 및 탈질 공정에서 고주파의 효과에 관한 연구

김숙동 · 김혜영 · 박명환 · 한도홍*
영남대학교 응용화학공학부
(dhhan@yumail.ac.kr*)

Study on Effect of Microwave in Desulfurization and Denitrification Processes for Purification of Flue Gas by Electron Beam Irradiation

Soog Dong Kim · Hye Young Kim · Myoung Whan Park · Do Hung Han*
School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University
(dhhan@yumail.ac.kr*)

서론

오늘날 대부분의 국가는 산업화와 도시화로 인해 에너지 소비가 증가되고 있는 현실이다. 이에 따라 에너지를 생산하기 위한 시설의 규모도 커지고 있으며 국내의 경우 에너지원별 발전량에서 석탄이 차지하는 비중은 30%정도이다.

대기오염의 주된 물질로는 황산화물, 질소산화물, 이산화탄소, 휘발성 유기화합물(VOCs)들로 크게 분류되어지며 이 물질들은 화석연료의 연소과정에서 발생되어 지구환경변화 즉, 산성비, 광화학 스모그, 오존층파괴에 의한 온실 효과 등의 원인이 된다. 우리나라의 황산화물과 질소산화물의 년 간 총 발생량은 '03년 약 170만 톤이며 이 중 60%가 화력발전소, 제련소, 황산 및 비료공장 등에서 발생하는 것으로 보고되고 있다[1].

전자빔을 이용한 배기가스 탈황 탈질 공정은 70년대 초부터 연구되어 왔다[2]. 대형 파일롯(pilot)장치가 일본(Nagoya), 미국(Indianapolis), 폴란드(Kaweczyn) 등지에서 설치되어졌으며 실증실험과 운영의 경험으로 최초의 Full scale장치는 중국(chengdu)의 화력발전소에 건설되었다. 전자빔을 이용한 처리 공정은 기존의 공정에 비하여 건설비는 25%, 운전비는 20%를 절감할 수 있다. 또한 폐수의 발생이 없는 건식공정(dry process)이며 부산물로서 얻어지는 질산암모늄과 황산암모늄을 전기집진기(electrostatic precipitators)나 핵필터(bag filter)로 포집하여 비료로 사용될 수 있다. 연구자들에 따르면 배기가스로부터 NO_x와 SO₂를 동시제거 공정은 전자빔공정이 경제적이고 상업적인 특성들이 입증되어졌다.

본 연구에서는 전자빔과 마이크로웨이브가 조합된 조사(irradiation)에서 NO_x와 SO₂의 동시 제거 가능성을 검토하고 60~90°C의 온도범위에서 반응함으로써 에너지의 효율성과 부산물들의 특성들을 연구하고자 한다.

실험방법

본 실험에 사용된 전자빔가속기는 러시아 Budker 핵물리연구소에서 제작된 것으로 전자빔에너지 0.7MeV, 최대 빔전류 35mA, 출력이 25KW인 고전압 전자빔가속기이다. 반응기는 연속식 반응기로 유량은 3~20l/min 범위에서 변화시켰으며 반응기에 조사되는 전자빔 흡수에너지(Dose)는 빔전류를 변화시켜 조절하였다. 고주파 발생장치는 2.45GHz (Samsung, OM75S)이며 WR340 도파관을 사용하여 제작되어졌다. SO_x 및 NO_x의 농도는 Mass flow controller로 조절하였으며 기체분석기(Ecom[®]-America Ltd., GA30136)로 성분 및 농도를 분석하였다.

결과

전자빔과 마이크로파 조사에서 초기주입 농도에 따른 효과

Fig. 1은 전자빔과 마이크로파를 반응기에 동시 조사했을 때 NO 초기 농도와 전자빔 흡수선량에 따른 NO의 제거농도를 보여주는 그래프이다. 그림에서 전자빔 흡수선량에 비례하여 NO의 제거효율이 증가하고 또한 반응기에 주입되는 NO의 농도가 낮을수록 낮은 선량에서도 높은 제거효율을 보인다.

마이크로파의 효과를 살펴보면, 900ppm의 NO 초기농도는 8kGy의 전자빔의 흡수선량에서, 마이크로파가 조사되지 않을 때는 유출 NO의 농도가 295ppm인 반면에 동시조사에서는 201ppm으로 94ppm의 차이를 나타냈다. 이는 마이크로파가 전자빔에 의한 NO의 제거공정에서 전자빔 공정의 경제성을 증대시킬 수 있을 것으로 판단된다[3, 4].

첨가제 주입에 따른 제거효과

Fig. 2는 NO 초기주입농도를 500ppm, 암모니아(NH₃)기체농도를 500ppm으로 유지하고 물, 과산화수소수, 암모니아가스 첨가에 따른 NO의 제거효율을 보기 위한 실험결과이다. 먼저 물의 주입여부와 관련하여 빔 흡수선량이 8kGy에서 수분의 주입이 없을 경우 반응기로부터 NO의 유출농도가 160ppm인 반면에 1%의 수분을 주입하였을 경우 제거효율은 증가하여 유출농도가 106ppm로 감소한다. 암모니아기체를 주입하지 않고 수분만 1% 첨가했을 경우는 NO의 유출농도가 280ppm로 매우 낮은 전환율을 보였다. 과산화수소를 5,000ppm을 주입하였을 경우는 NO의 유출농도는 92ppm으로 수분 1%가 주입된 경우에 비해서 제거효율이 3~4% 정도 더 높았다. 그러나 수분을 주입 유무에 따라서 10%이상의 제거율 차이를 보이고 있다. 이는 반응기체 상에 주입된 수분은 전자빔 조사에 의해 OH라디칼로 일부 변환됨으로써 활성종의 생성증가에 따른 결과라고 판단된다.

암모니아 기체를 주입하지 않았을 경우 8kGy에서 362ppm으로 화학양론비의 암모니아기체의 주입과 비교할 때 제거효율 면에서 많은 차이를 나타내고 있다. 이것은 전자빔 조사에 의해 발생된 반응물의 라디칼들은 황산과 질산의 생성반응은 수행되지만 암모니아 가스와의 반응으로부터 암모니아염들의 생성반응이 진행되지 않거나 느리기 때문에 상대적으로 낮은 제거율을 나타낸다고 판단된다.

SO₂와 NO_x동시 제거에서 마이크로파의 영향

Fig. 3은 500ppm의 암모니아와 2%의 수분첨가 하에서 SO₂와 NO의 농도가 각각 500ppm일 때, 전자빔과 고주파의 동시조사에서 SO₂의 제거 효율은 4kGy의 낮은 전자빔흡수선량에서 100%를 나타낸다. 반면에 NO의 경우 전자빔만을 조사했을 경우 제거효율이 16kGy에서 54%이지만 고주파가 첨가되었을 때는 72.9%의 제거효율을 보여 18.9%의 차이를 나타내고 있다.

부산물의 분석

Table 1에서 원소분석기로 분석한 결과를 물 ratio로 계산한 결과 SO₂제거공정에서 채취한 sample A는 황산암모늄[(NH₄)₂SO₄]의 분자구조와 같은 비를 나타내며, NO제거 공정에서 채취한 sample B는 질산암모늄 [(NH₄)₂SO₄]과 같은 비를 나타냈다[5].

결론

배기가스의 조성 중 SO₂ 전자빔 조사의 경우 암모니아 가스 300ppm과 화학 양론비의 주입은 16kGy에서 235ppm과 125ppm으로 이 차이는 라디칼 반응에 의한 황산의 생성을 염으로 전환시키기 때문에 제거율이 증가한 것이다.

반응물에 대한 첨가제는 전자빔 조사에서 OH라디칼 형성에 관여하는 물, 과산화수소

가 효율적이며 암모니아 가스의 경우 화학 양론비로의 주입이 SO_2 와 NO 의 제거에 충분하다고 판단된다. 전자빔과 고주파(2.45GHz)를 조합한 에너지의 사용은 SO_2 , NO 의 오염 물질을 제거하는 데 매우 효과적인 방법이며, NO 의 제거효율 면에서 10~20%의 증가를 보이고 SO_2 는 고주파조사와 관계없이 약 4kGy 미만에서 완전히 제거되었다. 생성된 부산물의 흰색분말은 원소 분석한 결과를 몰 비로 계산하면 부산물의 결정체는 NH_4NO_3 와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 로 밝혀졌다.

참고문헌

1. 환경통계연감, 환경부, 제 18호 (2005).
2. Willibald U., Paltzer K. H., Wittig, *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 35, 22 (1990).
3. U. Willibald, K. H. Platzter, S. Wittig, *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 35, 422 (1990).
4. Z. Zimek, A. Chemielewsky, I. Artiuch, G Lysov, N. Frank, Patent: PCT/JP92/00651, International Publication Number: WO 92/20433, 26 November (1992).
5. Hideki Namba, Shoji Hashimoto., *Radiat. Phys. Chem.* Vol. 53, 673 (1998).

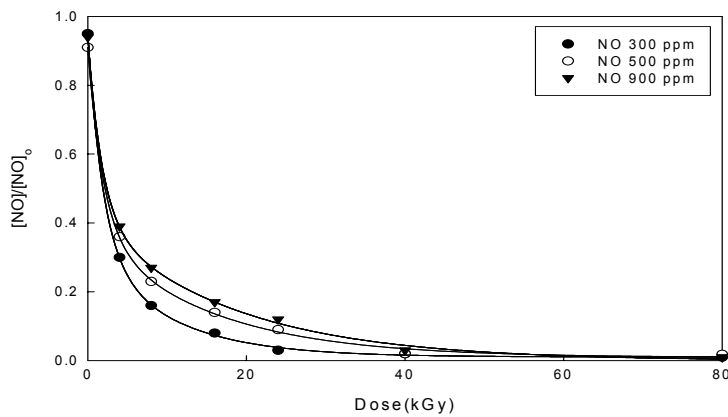


Fig. 1. Effect of NO removal on electron beam irradiation combined with microwave 210V (flow rate=5liter/min, $[\text{NH}_3]_0/[\text{NO}]_0=1$ mole ratio, water 1%).

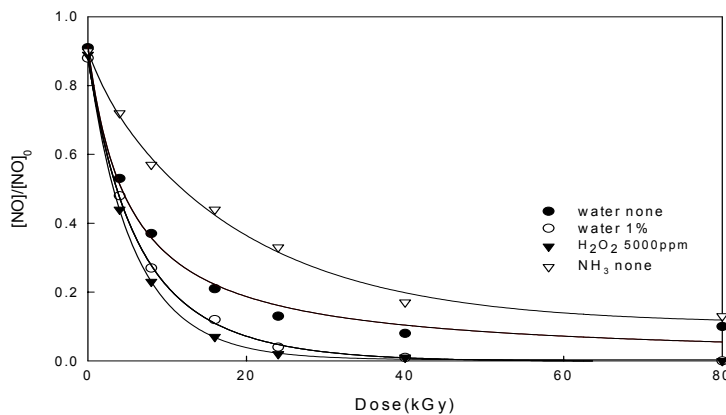


Fig. 2. Effect of addition of water, hydrogen peroxide and ammonia on NO removal in electron beam radiation system ($[\text{NO}]_0=500\text{ppm}$, $[\text{NH}_3]_0=500\text{ppm}$).

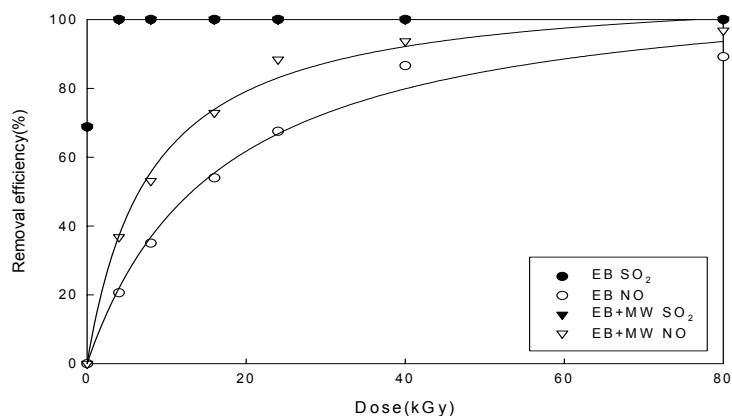


Fig. 3. Removal efficiency of SO₂ and NO_x under simultaneous irradiation of electron beam and microwave ([SO₂]₀=500ppm, [NO]₀=500ppm, [NH₃]=1,500ppm, water 2%, microwave 210V).

Table 1. Elemental Analyze of Byproducts (sample A : NO_x removal process, [NO_x]₀=1,000ppm, [NH₃]₀=1000ppm, [H₂O]₀=0.5%, Dose=40kGy ; sample B : SO₂ removal process, [SO₂]₀=1,000ppm, [H₂O]₀=1%, Dose=24kGy)

	(NH ₄) ₂ SO ₄	NH ₄ NO ₃	sample A	sample B
weight(g)	4.135	3.786	3.374	3.591
nitrogen(%)	18.2639	34.1828	30.3530	18.7621
carbon(%)	0.0459	0.0616	0.135	0.1908
hydrogen(%)	6.4266	5.1680	5.6134	-
sulphur(%)	25.2910	-	-	23.1684