Check for updates

Journal of Korean Society for Atmospheric Environment
Vol. 40, No. 1, February 2024, pp. 59-68
https://doi.org/10.5572/KOSAE.2024.40.1.59
p-ISSN 1598-7132, e-ISSN 2383-5346

논 문

전자선을 이용한 질소산화물 저감 공정에서 배기가스 내 산소 농도의 영향

Removal of Nitrogen Oxides (NO_x) Using an Electron Beam Flue Gas Treatment System: The Effect of Oxygen Concentration

손지은[1),*], 조상희[1)], 오용환[1),2)], 김태훈[1)], 이용재[3)]

[1)]한국원자력연구원 첨단방사선연구소, [2)]한양대학교 건설환경공학과,
[3)]삼성전자 EHS연구소

Jieun Son[1),*], Sang-Hee Jo[1)], Yong-Hwan Oh[1),2)], Tae-Hun Kim[1)], Yongjae Lee[3)]

[1)]*Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute, Jeongeup, Republic of Korea*
[2)]*Department of Civil and Environmental Engineering, Hanyang University, Seoul, Republic of Korea*
[3)]*EHS Research Center, Samsung Electronics, Hwaseong, Republic of Korea*

접수일 2023년 11월 28일
수정일 2023년 12월 1일
채택일 2023년 12월 3일

Received 28 November 2023
Revised 1 December 2023
Accepted 3 December 2023

***Corresponding author**
Tel : +82-(0)63-570-3355
E-mail : json@kaeri.re.kr

Abstract Electron beam flue gas treatment (EBFGT) has garnered attention as an effective method for the removal of nitrogen oxides (NO_x), offering advantages in low energy consumption and high removal capacity. Numerous studies have explored the electron beam process for NO_x treatment using aqueous additives, predominantly focusing on flue gases from coal-fired combustion, characterized by high NO_x concentrations. Recently, the application of this technology has expanded to industries with lower NO_x emissions, such as the steel, petrochemical, and semiconductor sectors, driven by stringent emission regulations. Typically, these industrial flue gases exhibit a unique characteristic of having lower oxygen content compared to atmospheric air, attributed to the combustion-based treatment processes. In this context, our study investigated the impact of oxygen concentration on NO_x removal efficacy using the EBFGT approach, particularly under conditions of low NO_x concentration. The electron beam process was established with a simultaneous injection of sodium hydroxide solution as an additive and 30, 60, and 100 ppm of NO_x was treated. The oxygen concentration in background gas was varied from 21 to 10 vol.% to evaluate its effect on NO_x removal. When the oxygen level in background gas was reduced from 21 to 10 vol.%, the removal efficiency of NO_x was increased to 3.9%p on average under optimized operating parameters (e.g. absorbed dose and flow rate of the additive solution). This phenomenon implies that the oxidation of nitric oxide (NO) and nitrogen (N_2) to generate nitrogen dioxide (NO_2) seems to be suppressed under low-oxygen environment and thus improves NO_2 removal. While further research is necessary to enhance the system's capacity and efficiency, these findings distinctly indicate the potential of the electron beam treatment system for NO_x removal in industrial applications.

Key words: Electron beam, Nitrogen oxides, Oxygen concentration, Flue gas, Radicals

1. 서 론

질소산화물(Nitrogen oxides, NO_x)은 초 미세먼지(Particular matters)를 발생시킬 수 있는 전구물질(Precursors)로 알려져 있으며, 우리 정부는 환경기준을 점차적으로 강화하는 등 질소산화물 저감을 위한 지속적인 노력을 기울이고 있다. 그 예로 2022년 정부는 '제3차 대기환경 개선 종합계획'을 통해 대기오염물질 감축 목표를 수립하였으며, 이에 따라 발전, 철강, 석유화학, 반도체 사업장 등 국내 다양한 사업장에

서의 대기오염물질 허용 배출 기준은 더욱 강화되고 있는 실정이다(Shim *et al.*, 2023).

질소산화물 저감을 위해서 가장 많이 활용되고 있는 상용화 대기오염 방지시설은 선택적촉매환원법(Selective catalytic reduction: SCR) 및 무촉매환원법(Non-catalytic reduction: SNCR)이 있다. SCR은 높은 효율로 질소산화물 처리가 가능하나 고가의 귀금속 촉매를 사용하고 반응 온도가 높아 경제성이 떨어지고 암모니아를 추가적으로 사용해야 하기 때문에 그 부식 문제로 유지, 보수가 어렵다는 단점이 있다. SNCR은 귀금속 촉매를 사용하지 않는 공정이나 암모니아 혹은 요소를 필요로 하고 질소산화물 처리효율이 30~75%로 높지 않은 편이다(Ferella, 2020; Seo *et al.*, 2020; Cheng and Zhang, 2018; Skalska *et al.*, 2010). 최근에는 스크러빙(Scrubbing) 기술과 융합한 플라즈마(Plasma) 공정을 활용하여 질소산화물을 산화시킨 후 환원제를 활용하여 저감하는 기술이 도입되고 있으나, 별도의 화학적 환원제를 필요로 하고 또 그 처리에 대한 후속 연구가 필요한 실정이다(Okubo, 2022; Sung *et al.*, 2020; Kim *et al.*, 2018a). 이러한 기존 개발 기술의 한계점을 극복하고 강화되는 배출허용기준을 만족하기 위한 새로운 기술에 대한 수요는 지속적으로 증가하고 있다.

전자선을 이용한 질소산화물 저감 공정은 상온·상압에서 운전이 가능하여 소비 에너지가 낮고 값비싼 촉매를 사용하지 않으며 대용량 처리가 가능하여 최근 주목을 받고 있다(Alves *et al.*, 2022; Jo *et al.*, 2021; Park *et al.*, 2019; Son *et al.*, 2018). 특히 질소산화물과 황산화물을 동시에 처리할 수 있도록 수용액상의 첨가제를 활용한 전자선 공정 기술 개발에 대한 연구가 지속적으로 진행되었다. 종전에는 암모니아를 첨가제로 활용한 전자선 공정 연구에 초점이 맞추어져 있었으나(Chmielewski *et al.*, 2010; Kwon and Han, 2010; Basfar *et al.*, 2008), 미반응 암모니아의 슬립(Slip) 등의 문제로 인하여 최근 수산화나트륨(Hydrogen oxide, NaOH)을 액상 첨가제로 활용한 전자선 공정 연구가 활발히 진행되고 있다(Seo *et al.*, 2022, 2020; Shin *et al.*, 2022; Jo *et al.*, 2021). 지금까지 보고된 선행 연구는 주로 화력발전소에서 발생하는 질소산화물을 대상으로 한 저감 기술 개발을 진행하였고 따라서 수백 ppm의 고농도 질소산화물을 대상으로 한 저감 연구가 대부분이다(Seo *et al.*, 2022, 2020; Shin *et al.*, 2022; Jo *et al.*, 2021; Park *et al.*, 2019). 그러나 제철제강, 시멘트, 반도체 제조 사업장 등에서 발생하는 질소산화물은 풍량은 높으나 농도가 상대적으로 낮기 때문에 다양한 산업 공정 적용을 위해서는 수십 ppm 정도의 저농도 질소산화물 저감을 위한 최적 공정 연구 진행이 필요하다. 또한, 산업 공정에서는 연소 등에 의한 열 발생으로 생성된 질소산화물(Thermal NO_x)이 주요 저감 대상이며, 그에 따라 질소산화물이 포함된 배기가스의 산소 농도는 일반 대기보다 낮은 편이다. 석탄화력발전으로 발생되는 배기가스 내 산소 농도는 약 3~4 vol.% 정도이나(Drage *et al.*, 2012; Zheng *et al.*, 2012) 대부분의 산업 공정에서 배출되는 배기 내 화학물질 등 오염물질을 제거하기 위한 방법으로 천연가스를 연료로 활용한 연소 방식을 선택하고 있으며(Lu *et al.*, 2023; Ramírez-Santos *et al.*, 2018; Zheng *et al.*, 2012), 이러한 천연가스 연소로 발생되는 배기가스 내 산소 농도는 9~13 vol.% 정도인 것으로 알려져 있다(Scholes *et al.*, 2016; Drage *et al.*, 2012).

따라서 본 연구에서는 상온·상압에서 질소산화물을 효과적으로 처리할 수 있는 전자선 공정을 이용하여 3가지 주요 변수(전자선 흡수선량, 첨가제 분사유량, 배경가스 중 산소 농도)를 중심으로 실제 배기가스 환경과 유사한 조건에서 저농도 질소산화물을 저감시킬 수 있는 최적의 공정을 개발하였다. 질소산화물 처리에서 배경가스의 산소 농도가 그 효율에 어떤 영향을 미치는지 평가하고 그 기작을 확인하여 전자선 공정 연구의 현장 적용 가능성을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1 전자선 공정 시스템 구성

본 연구에서는 전자선 공정을 이용하여 배경가스 내 산소 농도 변동에 따른 질소산화물 처리 변화를 관

찰하고 평가하였다. 전자선 처리 공정은 한국원자력연구원 첨단방사선연구소에서 보유하고 있는 이동형 전자선 가속기(0.6 MeV, 33 mA, 19.8 kW)를 활용하였으며, 전자선 조사창 아래에 2.5 L 부피의 기체 반응기를 위치시켜 반응기 내로 실험 대상 기체를 흘려주면서 연속적으로 처리 가능하도록 하였다. 시스템의 계략도는 그림 1에 나타내었다.

기체유량조절계(Mass flow controller, TSC-series, MKP)를 이용하여 순수 공기(한국특수가스, Korea)를 30 L/min 유량으로 주입하면서 일산화질소(NO, 2,007 μmol/mol, N_2 balance, AirKorea, Korea) 및 이산화질소(NO_2, 2 cmol/mol, N_2 balance, AirKorea, Korea) 표준 가스를 일정량 주입하여 총 질소산화물(NO_x = NO + NO_2) 농도가 각 30, 60, 100 ppm이 되도록 준비하였으며, NO : NO_2 농도 비율은 1 : 1로 설정하였다. 배경가스인 공기 중 산소 농도를 조절하기 위하여 질소(99.5%, 한국특수가스, Korea)를 일정량 더 주입하여 유입 가스의 산소 농도를 10 vol.%로 감소시켰다.

전자선 조사를 위하여 전자선 에너지를 0.6 MeV로 고정시킨 후 전자선 흡수선량을 0.5에서 9 kGy로 변동시키면서 흡수선량별 처리효율을 평가하였다. 이때, 수용액상의 첨가제로 1 wt.%의 수산화나트륨(NaOH, 97%, Daejung, Korea) 용액을 일류체 노즐(MM15, 오리피스 직경 1.5 mm, 국제노즐)을 통해 전자선 반응기 내로 동시 분사하여 처리효율 상승을 도모하였다. 분사 유량은 180, 270, 360 mL/min (액기비 각 6, 9, 12 L/m^3)으로 변동시키면서 첨가제 유량에 따른 질소산화물 처리효율을 분석하였다. 본 연구에서 진행한 실험 조건은 표 1과 같다.

2. 2 전자선 흡수선량 측정

흡수선량(Absorbed dose)은 단위질량당 해당 물질에 흡수되는 전리방사선의 평균 에너지 값으로 정의되며, 대기오염물질의 처리를 수행하는 데에 있어 주요 인자 중 하나이다(Shin *et al.*, 2022; Park *et al.*, 2019). 단위는 Gy (Gray, 그레이, 1 Gy = 1 J/kg)로 표현

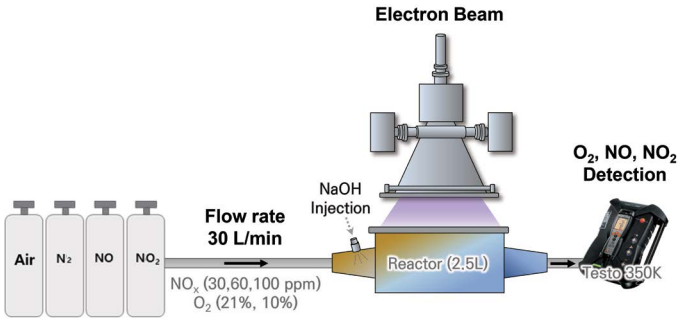

Fig. 1. Schematic diagram of electron beam NO_x treatment system.

Table 1. Experimental parameters.

Parameters	Experimental conditions
Target compounds	NO and NO_2
NO_x initial concentration	30 ppm (NO 15 ppm, NO_2 15 ppm), 60 ppm (NO 30 ppm, NO_2 30 ppm), and 100 ppm (NO 50 ppm, NO_2 50 ppm)
Oxygen content in background gas	10 vol.% or 21 vol.%
Air flow rate	30 L/min
Electron beam energy	0.6 MeV
Absorbed dose	0.5~9 kGy
Type of additive solution	1 wt.% Sodium hydroxide (NaOH) in distilled water
Flow rate of additive solution	180, 270, and 360 mL/min

한다. 흡수선량 측정은 CTA (Cellulose triacetate) 필름 선량계(FTR=125, Fuji Photo Film, Japan)를 활용하였으며, 필름을 기체 반응기 내 5개 지점에 설치하여 전자선을 0.6 MeV 에너지, 1 mA 전류로 100초간 조사한 후 암실에 90분간 보관하였다. 그 후 필름의 280 nm 파장에서의 흡광도를 UV/VIS 분광 광도계(UNIKONxs, SECOMAN, France)를 이용하여 측정하였으며, 전자선 조사 전, 후 평균 흡광도 차이값(ΔOD)을 구하여 필름의 흡수선량(AD_{film})을 식 (1)에 대입하여 계산하였다.

$$\textit{필름의 흡수선량}(AD_{film})\ (\mathrm{kGy}) = \frac{\textit{평균 흡광도 차이값}(\Delta OD)}{\textit{필름의 단위선량당 흡광도 차이}(k\text{-}value)} \quad (1)$$

여기서 *k-value*는 CTA 필름 제조사에서 제공한 필름의 단위선량당 흡광도 차이로, 그 값은 0.0063이다(Jo *et al.*, 2021; Seo *et al.*, 2019; Kim *et al.*, 2018b). 필름의 흡수선량 계산 값을 바탕으로 전자선가속기의 출력 전류 값을 변화시키면서 0.5~9 kGy의 흡수선량으로 전자선을 조사하였다. 본 흡수선량 영역은 전자선을 이용해 질소산화물, 황산화물을 저감한 파일럿 규모의 선행 연구에서 일반적으로 적용했던 흡수선량(3~24 kGy)과 유사하거나 낮은 수준에 해당한다(Park *et al.*, 2019).

2.3 가스 측정 및 분석

전자선 조사 공정에 의한 질소산화물 처리효율을 평가하기 위하여 국립환경과학원의 형식승인을 받은 연속식 연소가스 측정기(Testo 350K, Testo, Germany)를 활용하였으며 산소(O_2), 일산화질소(NO), 이산화질소(NO_2) 농도를 분석하였다. 본 분석 장치의 분석 범위는 산소 0~25 vol.%, 일산화질소 0~4,000 ppm, 이산화질소 0~500 ppm이며 정확도는 산소 ±0.8%, 일산화질소 및 이산화질소는 ±5%이며, 펌프 유량은 1 L/min이다. 대상 물질의 저감효율(Removal efficiency: RE)은 다음 식 (2)와 같이 계산되었으며, 이때 C_0는 초기 농도, C_f는 전자선 공정 처리 후 최종 농도를 의미한다.

$$\textit{대상 물질의 저감효율}(\mathrm{RE})\ (\%) = \frac{\textit{초기 농도}\ (C_0) - \textit{전자선 공정 처리 후 최종 농도}\ (C_f)}{\textit{초기 농도}\ (C_0)} \times 100 \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

산업 공정에서 발생하는 배기가스에서 측정되는 질소산화물은 대부분 연소 과정을 거쳐서 발생되는 고온 NO_x (Thermal NO_x)로 알려져 있으며, NO와 NO_2 중 NO가 일반적으로 더 높은 농도로 발생한다(Zhu *et al.*, 2023; Varatharajan and Cheralathan, 2012). 그러나 실제 처리 현장에서는 이러한 질소산화물을 처리할 수 있는 방지시설이 발생원으로부터 멀리 떨어져 있는 경우가 많고, 이때 배기가스 운송 과정에서 질소산화물이 일부 산소와 반응하여 산화 반응에 의해 NO가 NO_2로 전환될 수 있다. 이에 따라 총 질소산화물 내 NO : NO_2 비율을 1 : 1로 구성하여 실험을 진행하였다. 본 연구에서 활용한 첨가제는 선행 연구 결과에 따라 가장 높은 처리효율을 보이는 수산화나트륨(NaOH)을 활용하였다(Seo *et al.*, 2022, 2020; Jo *et al.*, 2021; Kim *et al.*, 2018b).

3.1 전자선 흡수선량 및 첨가제 유량에 따른 NO_x 처리효율

첨가제를 동시 분사하는 전자선 조사를 통한 질소산화물 처리에서 일반적으로 흡수선량과 첨가제 주입량은 처리효율에 영향을 미치는 주요 인자이며, 이에 따른 최대 처리효율을 얻기 위한 최적 조건 탐색이 필요하다(Seo *et al.*, 2022, 2020; Shin *et al.*, 2022; Jo *et al.*, 2021). 그림 2는 일반 공기를 배경가스로 이용하였을 때(산소 농도 21 vol.%) 전자선 흡수선량 및 첨가제 유량에 따른 저농도 질소산화물 처리효율을 보여준다. 모든 경우에서 1 kGy 이하의 낮은 흡수선량을 조사하였을 때를 제외하고, 같은 흡수선량에서 수산화나트륨 첨가제 주입 유량이 증가할 때 처리효율도 증

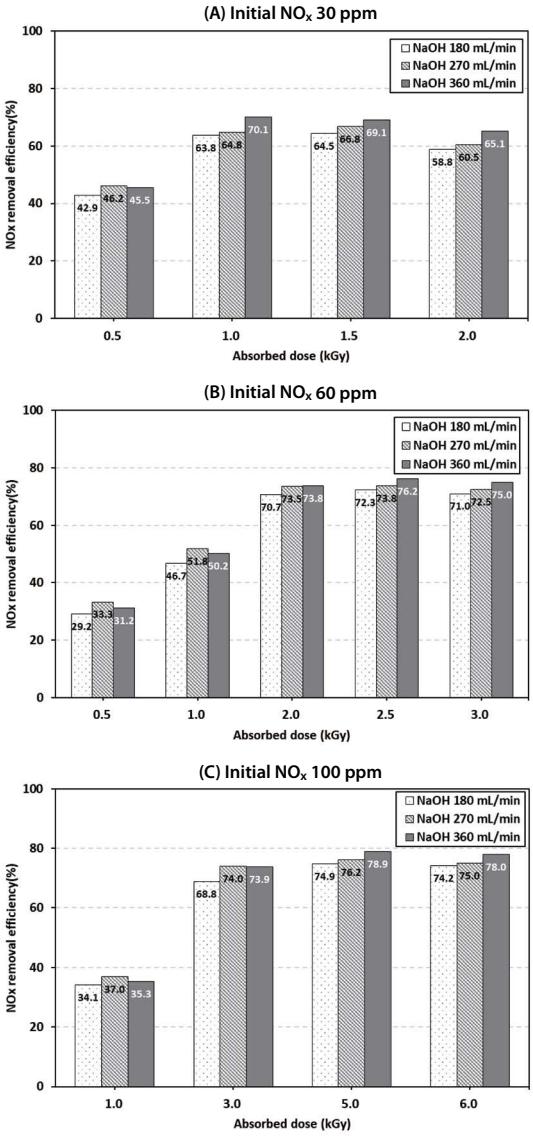

Fig. 2. Removal efficiencies of NO_x with 21 vol.% of O_2 content in background gas in a various absorbed doses and flow rates of the additive under NO_x initial concentration of (A) 30, (B) 60, and (C) 100 ppm.

가하는 경향을 보였다. 이는 전자선 반응에 의하여 액상 형태의 염기성 첨가제로부터 OH 라디칼 생성 및 산성 가스의 중화 효과 촉진으로 질소산화물 처리효율이 증가하는 것으로 볼 수 있다. 그러나 이러한 첨가제 주입량의 경우 유량 증가에 따른 폐수 처리 및 화학 약품 비용 등 경제성을 고려하여 목표로 하는 처리효율에 도달할 수 있는 최적의 주입량을 고려해야 한다. 첨가제 주입 유량이 고정되었을 때 전자선 흡수선량이 증가하는 경우, 처리효율이 상승하다가 감소하는 경향성을 보였으며, 이러한 현상은 전자선 흡수선량이 증가함에 따라 NO의 산화 및 배경가스 내 질소(N_2)에 의한 NO_2 발생이 증가되어 총 질소산화물 처리효율이 감소하는 것으로 보이며(Shin *et al.*, 2022), 따라서 전자선 공정에서 최대 질소산화물 처리효율을 얻을 수 있는 최적 흡수선량과 첨가제 유량 조건을 확보하는 것이 중요할 것으로 사료된다. 본 공정에서 배경가스의 산소 농도가 21 vol.%일 때 최적 운전 조건은 질소산화물 주입 농도 30, 60, 100 ppm에서 전자선 최적 흡수선량은 각 1, 2.5, 5 kGy이고, 최적 첨가제 주입 유량은 모두 360 mL/min이다. 최고 처리효율은 최적조건에서 각 70.1%, 76.2%, 78.9%이다.

배경가스의 산소 농도를 10 vol.%로 낮추었을 때 전자선 흡수선량 및 첨가제 유량에 따른 질소산화물 처리효율을 그림 3에 나타내었다. 그림 2에서의 일반 공기를 배경가스로 이용하였을 때의 결과와 유사하게, 흡수선량이 낮을 때를 제외하고 첨가제 유량이 증가할수록 질소산화물 처리효율이 증가하는 것으로 확인되었고, 흡수선량이 높아질수록 처리효율은 증가하였다가 다시 감소하는 동일한 경향을 보였다. 모든 경우에서 첨가제 주입 유량은 360 mL/min일 때, 가장 높은 질소산화물 처리효율을 얻었으며, 산소 농도가 10 vol.%일 때 최적 흡수선량은 초기 농도 30, 60, 100 ppm에서 각 1, 2.5, 6 kGy로 확인되었으며, 처리효율은 각 74.2%, 79.9%, 82.8%이다. 특징적으로 처리 가스 내 산소 농도가 낮아졌을 때, 같은 질소산화물 초기 농도, 전자선 흡수선량, 첨가제 주입량에서 일반 공기 대비 그 처리효율이 소폭(약 3~4%p) 증가하는 것으로 확인되었다.

3. 2 산소 농도 변화에 따른 NO_x 처리효율

배경가스 내 산소 농도가 차이에 따른 최적 공정 조건에서의 최대 처리효율과 처리 후 질소산화물 농도

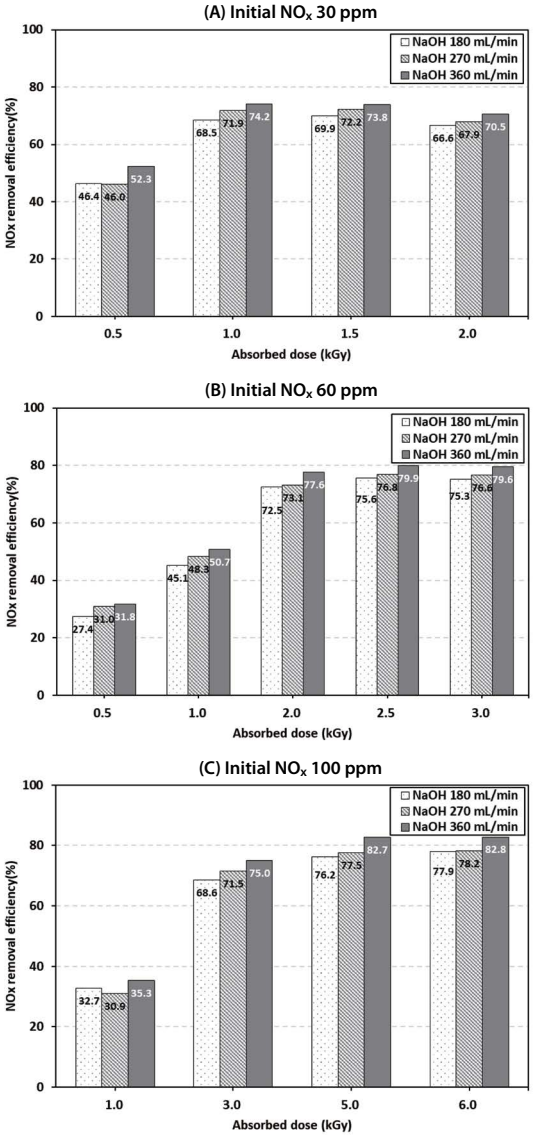

Fig. 3. Removal efficiencies of NO_x with 10 vol.% of O_2 content in background gas in a various absorbed doses and flow rates of the additive under NO_x initial concentration of (A) 30, (B) 60, and (C) 100 ppm.

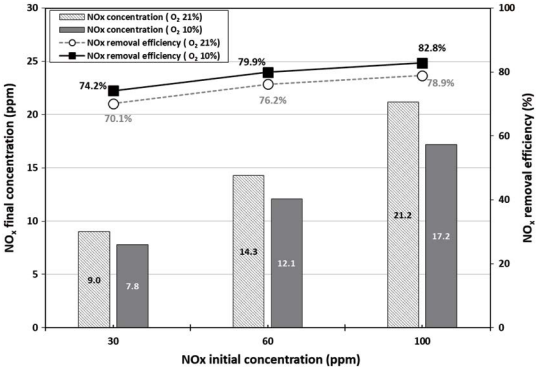

Fig. 4. Final concentrations of NO_x and its removal efficiencies with various O_2 contents after the electron beam irradiation.

를 그림 4에서 비교하였다.

배경가스 내 산소 농도가 10 vol.%로 낮아졌을 경우 질소산화물 처리효율이 소폭 상승하여 초기 농도 30, 60, 100 ppm에서 질소산화물이 각 74.2%, 79.9%, 82.8% 저감되는 것을 확인하였으며, 산소 농도 20 vol.% 조건과 비교하였을 때 처리효율이 각 4.1, 3.7, 3.9%p로 평균 3.9%p증가한 것을 확인할 수 있다.

선행 연구로 알려진 바에 따르면, 전자선 조사로 인해 발생되는 라디칼에 의해 일반 공기 내에 포함된 N_2의 산화 반응으로 질소산화물이 일부 발생할 수 있다(식 (3)~(5)) (Woods and Pikaev, 1993; Tokunaga and Suzuki, 1984).

$$N_2 \rightarrow N_2^+, N^+, e^-, N, N_2^*, N^* \quad (3)$$

$$O_2 \rightarrow O_2^+, O^+, e^-, O, O_2^* \quad (4)$$

$$N^* + O_2 \rightarrow NO + O \rightarrow NO_2 \quad (5)$$

따라서 배경가스 내 산소 농도가 낮아지게 되면 위 반응에 의한 산소 반응과 그에 따른 N_2의 산화 반응(질소산화물 생성)을 억제하면서 질소산화물의 처리효율이 증가하는 것으로 유추된다. 질소산화물 처리효율은 NO와 NO_2의 합인 총 NO_x 농도의 처리효율을 이용하여 산정하는 것이므로, 산화 반응 및 NO_2 생성 반응 억제 영향을 알아보고자 다음 장에서는 전자선 처리 후 NO, NO_2의 최종 농도를 비교하여 그 기작을 자세히 확인하였다.

3. 3 산소 농도에 따른 NO 및 NO_2 처리효율

전자선 처리 공정에서 산소 농도 감소에 따른 질소

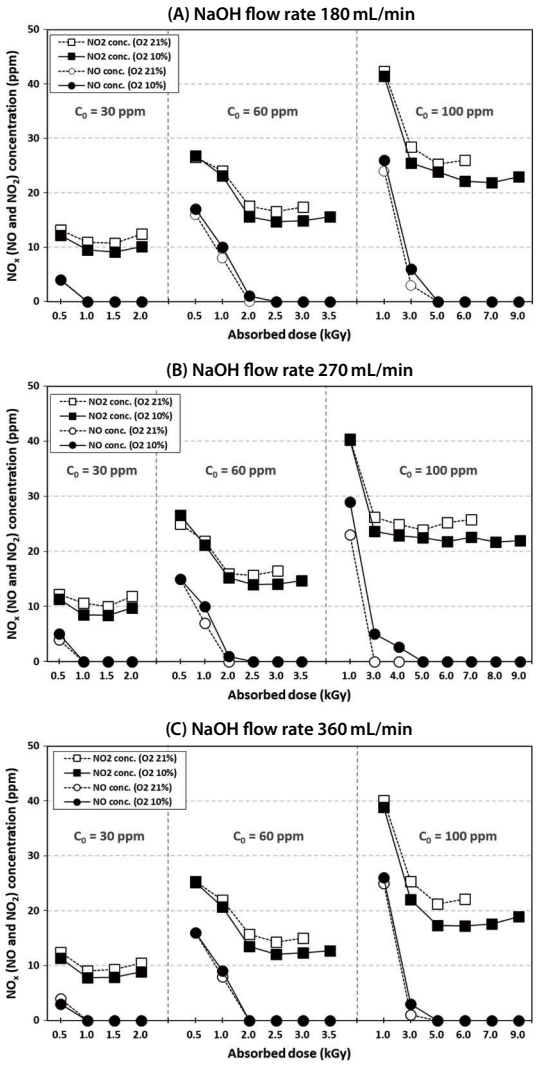

Fig. 5. NO and NO_2 final concentrations with various oxygen contents after electron beam irradiation when the flow rate of NaOH additive was (A) 180 mL/min, (B) 270 mL/min, and (C) 360 mL/min.

산화물 처리효율 증가 경향에 대한 분석을 위하여 NO 및 NO_2의 전자선 공정 처리 후 최종 농도를 그림 5에 나타내었다. 전반적으로 산소 농도가 10 vol.%로 낮아질 경우 NO_2 처리 후 최종 농도가 낮아지면서 처리효율이 상승하는 경향성을 보였다. NO의 경우 상대적으로 낮은 흡수선량(0.5, 1 kGy)을 조사하였을 때 미처리된 NO의 영향으로 최종 농도가 높아지면서 처리

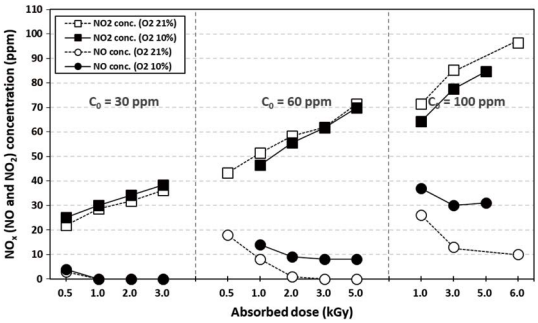

Fig. 6. NO and NO_2 final concentrations with various oxygen contents after electron beam irradiation in the absence of the additive injection.

효율이 감소하였다. 이를 통해 대기 중 N_2의 NO_2로의 산화 반응(식 (5))이 낮은 산소 농도로 억제되어 총 질소산화물 잔여 농도에 대부분을 차지하는 NO_2 농도가 낮아지면서 NO_x 처리효율이 증가한 것으로 해석된다.

낮은 흡수선량에서 NO 처리효율이 소폭 감소하는 현상을 확인하고자, 그림 6에서는 전자선 공정에서 첨가제가 주입되지 않고 오직 전자선 조사만을 진행하였을 때 NO_x 초기농도 및 흡수선량에 따른 최종 NO, NO_2 농도를 나타내었다. 첨가제가 없을 경우 산소 농도가 낮을수록 더 많은 NO가 발생한 것을 확인할 수 있으며, 이는 전자선 조사로 인해 발생되는 산소 라디칼 및 오존에 의한 NO의 NO_2로 산화가 억제되어 NO 처리효율이 감소하는 것으로 보인다(식 (6), (7)) (Seo *et al.*, 2020; Sun *et al.*, 2020; Yamasaki *et al.*, 2019; Talebizadeh *et al.*, 2014; Orlandini and Riedel, 2000; Tokunaga and Suzuki, 1984).

$$NO + O \rightarrow NO_2 \tag{6}$$

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \tag{7}$$

따라서 산소 농도가 낮은 경우에는 NO의 NO_2로 산화를 유도하여 처리효율을 높이면서 총 질소산화물 차원의 NO_x 처리효율을 증가시키기 위한 첨가제의 역할이 중요한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 전자선 조사 및 첨가제 분사 공정을 이용한 질소산화물 저감 공정에서 배경가스의 산소 농도에 따른 처리효율 평가를 수행하였다. 다양한 산업 공정에서 발생하는 질소산화물은 대부분 연소 공정에 의해 발생하는 Thermal NO_x로 수십 ppm 정도의 낮은 농도로 발생되며, 연소 공정에 의하여 배기가스의 산소 농도가 일반 대기(21 vol.%)보다 낮은 약 10 vol.% 수준이다. 따라서 본 연구에서는 실제 현장 배기가스와 유사한 조건인 저농도 산소 조건에서의 질소산화물 처리효율을 평가하였다. 그 결과 배경가스에 산소가 21 vol.%에서 10 vol.%로 감소하였을 때 질소산화물 처리효율이 상승하는 경향을 보였으며, 전자선 흡수선량 및 첨가제 주입 유량을 고려한 최적 조건에서 그 처리효율이 평균 3.9%p 증가하였다. 산소 농도에 따른 NO 및 NO_2의 처리효율을 살펴보면, 산소 농도가 낮을 때 NO_2 처리효율이 증가하는 경향을 보였으며, 이는 산소 라디칼에 의한 NO 및 N_2의 산화반응과 그에 따른 NO_2 생성 반응이 억제되는 것으로 해석된다. 이에 연관되어 산소 농도가 낮을 때는 전자선 조사로 발생되는 산소 라디칼 반응에 의한 NO 처리효율이 감소할 수 있어, 첨가제를 동시에 주입하는 것이 NO 처리를 촉진시킬 수 있는 중요한 요인인 것으로 파악되었다. 따라서 본 기초 연구를 통해서 일반 대기를 바탕으로 하는 모사가스에서의 전자선 공정을 이용한 질소산화물 처리효율을 보다 실제 배기가스 조건과 가깝게 산소 농도를 조절하였을 때 그 처리효율이 증가하는 것을 확인하였다. 따라서 전자선을 이용한 질소산화물 저감 공정에서 산소 농도 조절을 통하여 그 제거 효율을 증가시킬 수 있을 것으로 보인다. 더욱이 대부분의 산업 공정에서 발생하는 배기가스는 연소 공정으로부터 발생하여 배기가스 내 산소 농도는 일반 대기보다 낮은 편이므로, 본 연구 결과를 바탕으로 전자선 활용 배기가스 저감 공정을 실제 현장에 적용할 때, 질소산화물 처리효율 향상을 기대할 수 있을 것이라 판단된다. 본 연구는 연구실 규모의 낮은 모사가스 풍량으로 진행한 기초 연구 결과로 추후 최적화된 공정 개발을 통한 고풍량에서의 높은 처리효율 확보 연구가 필요할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2023년도 삼성전자 민간수탁과제 “라디칼 기반 NO_x 저감 기술 개발”의 지원을 받아 수행된 연구임.

References

Alves, L., Holz, L.I.V., Fernandes, C., Ribeirinha, P., Mendes, D., Fagg, D.P., Mendes, A. (2022) A comprehensive review of NO_x and N_2O mitigation from industrial streams, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 155, 111916. https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111916

Basfar, A.A., Fageeha, O.I., Kunnummal, N., Al-Ghamdi, S., Chmielewski, A.G., Licki, J., Pawelec, A., Tymiński, B., Zimek, Z. (2008) Electron beam flue gas treatment (EBFGT) technology for simultaneous removal of SO_2 and NO_x from combustion of liquid fuels, Fuel, 87(8-9), 1446-1452. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.09.005

Cheng, G., Zhang, C. (2018) Desulfurization and denitrification technologies of coal-fired flue gas, Polish Journal of Environmental Studies, 27(2), 481-489. https://doi.org/10.15244/pjoes/75959

Chmielewski, A.G., Ostapczuk, A., Licki, J. (2010) Electron beam technology for multipollutant emissions control from heavy fuel oil-fired boiler, Journal of the Air and Waste Management Association, 60(8), 932-938. https://doi.org/10.3155/1047-3289.60.8.932

Drage, T.C., Snape, C.E., Stevens, L.A., Wood, J., Wang, J., Cooper, A.I., Dawson, R., Guo, X., Satterley, C., Irons, R. (2012) Materials challenges for the development of solid sorbents for post-combustion carbon capture, Journal of Materials Chemistry, 22(7), 2815-2823. https://doi.org/10.1039/c2jm12592g

Ferella, F. (2020) A review on management and recycling of spent selective catalytic reduction catalysts, Journal of Cleaner Production, 246, 118990. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118990

Jo, S.H., Kim, K.M., Seo, S.H., Kim, T.H., Yu, S., Kim, T.H., Son, Y.S. (2021) A study on additives to improve electron beam technology for NO_x and SO_2 reduction, Radia-

tion Physics and Chemistry, 183, 109397. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109397

Kim, H.J., Han, B., Woo, C.G., Kim, Y.J. (2018a) NO_x Removal Performance of a Wet Reduction Scrubber Combined with Oxidation by an Indirect DBD Plasma for Semiconductor Manufacturing Industries, IEEE Transactions on Industry Applications, 54(6), 6401-6407. https://doi.org/10.1109/TIA.2018.2853113

Kim, K., Seo, S.H., Park, J.-H., Kim, T.-H., Lee, J.-H., Son, Y.-S. (2018b) A Study on Additives for Improvement of SO_2 Removal Process using an Electron Beam, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 34(6), 772-779. https://doi.org/10.5572/kosae.2018.34.6.772

Kwon, Y.K., Han, D.H. (2010) Microwave effect in the simultaneous removal of NO_x and SO_2 under electron beam irradiation and kinetic investigation of NO_x removal rate, Industrial and Engineering Chemistry Research, 49(17), 8147-8156. https://doi.org/10.1021/ie100570q

Lu, H.H., Lu, M.C., Le, T.C., An, Z., Pui, D.Y.H., Tsai, C.J. (2023) Continuous Improvements and Future Challenges of Air Pollution Control at an Advanced Semiconductor Fab, Aerosol and Air Quality Research, 23(5), 230034. https://doi.org/10.4209/aaqr.230034

Okubo, M. (2022) Recent Development of Technology in Scale-up of Plasma Reactors for Environmental and Energy Applications. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 42(1), 3-33. https://doi.org/10.1007/s11090-021-10201-7

Orlandini, I., Riedel, U. (2000) Chemical kinetics of NO removal by pulsed corona discharges, Journal of Physics D: Applied, 33, 2467-2474.

Park, J.H., Ahn, J.W., Kim, K.H., Son, Y.S. (2019) Historic and futuristic review of electron beam technology for the treatment of SO_2 and NO_x in flue gas, Chemical Engineering Journal, 355, 351-366. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.103

Ramírez-Santos, Á.A., Castel, C., Favre, E. (2018) A review of gas separation technologies within emission reduction programs in the iron and steel sector: Current application and development perspectives, Separation and Purification Technology, 194, 425-442. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.11.063

Scholes, C., Ho, M., Wiley, D. (2016) Membrane-Cryogenic Post-Combustion Carbon Capture of Flue Gases from NGCC, Technologies, 4(2), 14. https://doi.org/10.3390/technologies4020014

Seo, S.H., Jo, S.H., Oh, Y.H., Kim, T.H., Son, Y.S. (2022) Selection of additives to improve the efficiency of NO_x and SO_2 treatment in electron beam process, Journal of Environmental Chemical Engineering, 10(6), 108849. https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108849

Seo, S.H., Jo, S.H., Son, Y.S., Kim, T.H., Kim, T.H., Yu, S. (2020) A preliminary study on effect of additive in the removal of NO_x and SO_2 by electron beam irradiation, Chemical Engineering Journal, 387, 124083. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124083

Seo, S.H., Park, J.H., Kim, K.M., Kim, T.H., Kim, H.W., Son, Y.S. (2019) Decomposition of volatile fatty acids using electron beam irradiation, Chemical Engineering Journal, 360, 494-500. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.005

Shim, C., Choi, K.C., Gong, S., Hahn, J., Lee, S., Chung, Y., Jung, E., Na, G. (2023) The Significance of the 3rd Comprehensive National Air Quality Improvement Plan and Directions for Policy Implementation, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 39(5), 710-722. https://doi.org/10.5572/KOSAE.2023.39.5.710

Shin, J.K., Jo, S.H., Kim, T.H., Oh, Y.H., Yu, S., Son, Y.S., Kim, T.H. (2022) Removal of NO_x using electron beam process with NaOH spraying, Nuclear Engineering and Technology, 54(2), 486-492. https://doi.org/10.1016/j.net.2021.06.033

Skalska, K., Miller, J.S., Ledakowicz, S. (2010) Trends in NO_x abatement: A review, Science of The Total Environment, 408(19), 3976-3989. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.06.001

Son, Y.S., Kim, T.H., Choi, C.Y., Park, J.H., Ahn, J.W., Dinh, T.V. (2018) Treatment of toluene and its by-products using an electron beam/ultra-fine bubble hybrid system, Radiation Physics and Chemistry, 144, 367-372. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.09.024

Sun, Y., Dobrowolski, A., Chmielewski, A.G., Roubinek, O., Pawelec, A., Nichipor, H. (2020) Computer simulation of NO_x removal from diesel engine off-gases under electron beam and wet scrubber system, Radiation Physics and Chemistry, 171, 108707. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.108707

Sung, J.H., Kim, S., Kim, S., Han, B., Kim, Y.J., Kim, H.J. (2020) Development of an Integrated Electrostatic Precipitator and Wet Scrubber System for Controlling Noxand Particulate Matter Emissions from a Semiconductor Manufacturing Process, IEEE Transactions on Industry Applications, 56(6), 7012-7019. https://doi.org/10.1109/TIA.2020.3023670

Talebizadeh, P., Babaie, M., Brown, R., Rahimzadeh, H., Ristovski, Z., Arai, M. (2014) The role of non-thermal plasma technique in NO_x treatment: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 40, 886-901. https://doi.

org/10.1016/j.rser.2014.07.194

Tokunaga, O., Suzuki, N. (1984) Radiation chemical reactions in NO_x and SO_2 removals from flue gas, Radiation Physics and Chemistry, 24(1), 145-165. https://doi.org/10.1016/0146-5724(84)90013-X

Varatharajan, K., Cheralathan, M. (2012) Influence of fuel properties and composition on NOx emissions from biodiesel powered diesel engines: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16(6), 3702-3710. https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.03.056

Woods, R.J., Pikaev, A.K. (1993) Applied radiation chemistry: radiation processing. John Wiley & Sons.

Yamasaki, H., Koizumi, Y., Kuroki, T., Okubo, M. (2019) Plasma-Chemical Hybrid NO_x Removal in Flue Gas from Semiconductor Manufacturing Industries Using a Blade-Dielectric Barrier-Type Plasma Reactor, Energies, 12(14), 2717. https://doi.org/10.3390/en12142717

Zheng, Y., Jensen, A.D., Windelin, C., Jensen, F. (2012) Review of technologies for mercury removal from flue gas from cement production processes, Progress in Energy and Combustion Science, 38(5), 599-629. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2012.05.001

Zhu, B., Shang, B., Guo, X., Wu, C., Chen, X., Zhao, L. (2023) Study on Combustion Characteristics and NO_x Formation in 600 MW Coal-Fired Boiler Based on Numerical Simulation, Energies, 16(1), 262. https://doi.org/10.3390/en16010262

Authors Information

손지은 (한국원자력연구원 첨단방사선연구소 선임연구원) (json@kaeri.re.kr)

조상희 (한국원자력연구원 첨단방사선연구소 선임연구원) (shjo@kaeri.re.kr)

오용환 (한국원자력연구원 첨단방사선연구소 대학원생, 한양대학교 건설환경공학과 박사과정) (oyh12@kaeri.re.kr)

김태훈 (한국원자력연구원 첨단방사선연구소 책임연구원) (thkim30@kaeri.re.kr)

이용재 (삼성전자 글로벌 제조&인프라총괄 EHS연구소) (yssachar.lee@samsung.com)