

NaClO₂를 이용한 SO₂·NO_x 동시제거반응에서 반응용액 중의 이온농도와 배가스 중의 이차오염물 특성

진동섭, 박보령, 김학동, 조항대, Bal Raj Deshwal¹, 박영성², 이형근*
 한국에너지기술연구원 청정에너지연구부,
 인도 A. I. J. H. M. 대학 화학과¹
 대전대학교 환경공학과²
 (hklee@kier.re.kr*)

Study on Ions Concentration of Reaction Solution and Secondary Pollutants in the Simultaneous Removal of SO₂·NO_x Using NaClO₂

Dong-Seop Jin, Bo-lyoung Park, Hag-Dong Kim, Hang-Dae Cho,
 Young-Sung Park², Bal Raj Deshwal¹, Hyung-Keun Lee*
 Korea Institute of Energy Research,
 Department of Chemistry, A. I. J. H. M. College, India¹
 Dept. of Environ. Eng., Daejeon University²
 (hklee@kier.re.kr*)

서론

현대에 사용하는 연료의 대부분은 석탄, 석유를 비롯한 화석연료이다. 석탄을 연료로 사용하는 연소로, 특히 대형 소각시설 등에서 발생하는 유해가스는 주로 황산화물(SO_x), 질소산화물(NO_x), 일산화탄소(CO), 탄화수소(HC)가 대표적이라 할 수 있다. 특히 SO_x와 NO_x는 화석연료로부터 에너지를 얻고자 하는 경우에 필연적으로 수반하게 되고, NO_x 같은 경우에는 근래들어 SO_x에 비하여 크게 증가되고 있는 추세여서 제거의 중요성이 증대되고 있다. Sodium Chlorite(NaClO₂)는 폐수처리의 상대적 용이함과 함께 약산성 상태에서 높은 흡수속도를 갖기 때문에 NO를 제거시킬 수 있는 산화제로 많이 알려져 있다. 본 연구에서는 습식 탈황 공정에서 SO₂와 NO_x의 동시처리를 위하여 NO_x의 주성분인 NO를 산화 및 흡수과정을 통하여 제거하기 위해 첨가제로 NaClO₂를 이용하는 실험적 연구를 수행하고자 한다. 이에 더불어 NaClO₂를 주입 한 후 반응용액 중의 NO₃⁻, ClO₂⁻ 등 이온농도와 배가스 중의 ClO₂와 같은 이차오염물의 특성에 대해 살펴보았다.

이론

ClO₂ 발생 및 SO₂ & NO_x 제거 메커니즘

NaClO₂는 pH 5 이하의 산성영역에서 용해되어 ClO₂ 가스를 발생시킨다. 발생된 ClO₂ 가스는 물속에서 용해되지 않고 가스 상태로 존재하기 때문에 기상으로 배출된다.

NaClO₂가 반응기 안으로 주입될 때 Chlorite의 가수분해로 인해서 pH는 갑자기 증가하게 된다. 그때 SO₂와 NO 가스가 반응기 안으로 유입되게 되면 산성을 띤 SO₂ 가스로 인하여 pH는 다시 감소하게 된다. 그러면 NaClO₂는 pH 5에 이르렀을 때 분해를 시작하게 되면서 ClO₂ 가스가 발생하게 된다. 발생과정 양론식은 다음으로 표현된다.



SO₂-NaClO₂에서는 NaClO₂는 산성용액에서 분해되어 SO₂는 ClO₂에 의해 H₂SO₄로 산화된다. SO₂-(NaClO₂ + NaOH)계에 있어서 용해된 SO₂는 OH⁻와 반응하여 SO₃²⁻를 만들고 SO₃²⁻는 ClO₂⁻에 의해 산화되어 SO₄²⁻를 형성한다. 이에 대한 반응식은 식(3), (4)와 같이 나타내었다..



SO₂-NaClO₂에서는 NaClO₂는 산성용액에서 분해되어 SO₂는 ClO₂에 의해 H₂SO₄로 산화된

다.

Sada[1]와 Yang과 Shaw[3] 등은 실험을 통하여 ClO_2^- 의 알칼리 용액에서 NO, NO_2 의 전체적인 반응들은 다음 반응식 (5)로 나타내었다.

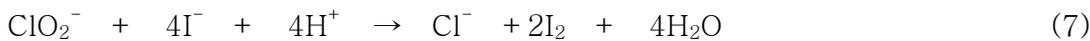


Brogren[2]와 Sada 등은 또한 ClO_2^- 은 주로 NO를 NO_2^- 나 NO_2 로 산화를 시키고, NO_2 는 NO_3^- 로 산화되는 것으로 나타냈다.



Titrator를 이용한 ClO_2^- , ClO_2 분석

ClO_2^- 와 ClO_2 농도는 산성($\text{pH} \leq 2$)과 중성($\text{pH} \geq 7$) 조건에서 적정 결과의 기본에서 결정되고 계산된다. 산성용액에서 NaClO_2 는 다음 반응과 같이 Potassium Iodide를 산화시켜 요오드를 만든다.



생성된 Iodine은 적정액으로서 표정된 Sodium thiosulfate(NTS)를 가지고 더 반응이 진행된다.



따라서 전체적인 반응은 다음과 같다.



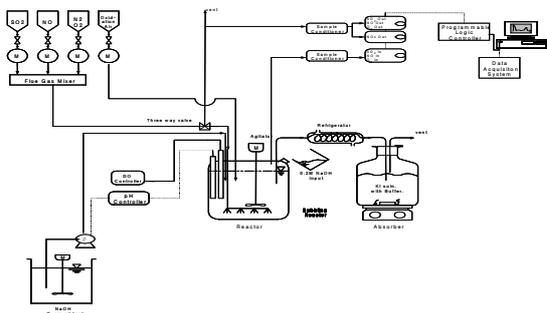
한편, ClO_2 가스의 농도 결정은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



여기서 Cl_2 농도를 알고자 할 때는 ClO_2 적정 후 $\text{pH} \leq 2$ 이하를 유지 시켜서 요오드 적정하면 된다.

실험

본 연구에 사용된 실험장치는 [Fig 1]과 같이 흡수탑의 상부에서 모사가스와 흡수용액이 유입되는 병류 시스템으로 모사 가스 공급부, 반응부 및 흡수부, 반응가스 및 반응용액 분석부, 컴퓨터제어 및 데이터 측정부 4개의 부분으로 구성되었다. 또한 시스템의 pH를 일정하게 유지할 경우에는 pH 조절기를 이용하여 NaOH를 연속적으로 주입할 수 있도록 구성되었다. 실험의 전체적인 조건은 <Table 1>에 나타냈다.



[Fig 1] 실험 장치도

<Table 1> 시스템을 위한 실험 조건

Variables	Value
pH	No control
Reaction Temperature(°C)	45
SO ₂ input conc.(ppmv)	1,800
NO input conc.(ppmv)	350
NaClO ₂	0.2M
Flue gas flow rate(L/min)	45
Forced Air Flow Rate(L/min)	5
Reactor Vol(L)	5

결과 및 토론

1. 기포 반응기에서 운전 실험

[Fig 2] Baseline 조건(SO₂ 1,800ppm, NO 350ppm, GSD 6.0cm, 유입가스 유량 45 l/min)에서 운전하다가 25분 경에 반응기에 NaClO₂ 0.2M을 주입한 결과를 시간에 따라 나타낸 것이다. pH 변화를 보면 NaClO₂를 주입하게 되면 pH는 9.5정도까지 상승한 후에

지속적으로 감소하여 130분이 경과한 후에는 2.0 이하로 감소함을 보여 주었다. 이 경우에 NaClO₂를 주입한 후에는 pH 조절을 하지 않았기 때문에 NaOH의 무게 감량은 보이지 않았다.

NaClO₂를 주입한 후에는 SO₂와 NO_x 출구농도는 각각 0 ppm, 70-100ppm 정도를 보여 주고 있다. Fig. c에 보면 초기에 투입한 NaClO₂의가 반응에 의해 소모되고 반응기에 남아있는 양을 의미하는 미반응 chlorite의 양이 100분 후에는 거의 다 소모된 것을 보여주고 있다. 따라서 Fig. a와 Fig. b에서보는 바와 같이 130분 경과 후에는 SO₂와 NO의 농도가 급격하게 높아짐을 보여준다.

[Fig 3]은 SO₂, NO_x의 제거효율을 나타낸 것으로 SO₂는 NaOH를 이용하여 pH 제어를 하기 때문에 NaClO₂ 주입 전에 약 85%의 제거율을 보이며, 주입 후에는 약 90% 정도로 다소 상승됨을 알 수 있다. 이것은 NaClO₂ 주입에 따라 흡수된 SO₂가 ClO₂⁻와 산화반응에 의해 흡수됨을 의미한다. NaClO₂ 주입 후 pH 제어를 하지 않게 되면 SO₂는 다음 반응식과 같이 ClO₂에 의해 H₂SO₄로 산화된다.



한편, NaClO₂ 주입 전에 NaOH를 이용하여 pH 3.5로 조절한 조건에서 NO_x도 약 8~10% 정도 제거됨을 보여준다. 그리고 NaClO₂를 주입 후 NO_x는 약 100여분 동안 70%정도의 제거율을 보여주고 있다.

2. 반응 후 이온과 이차오염물 특성

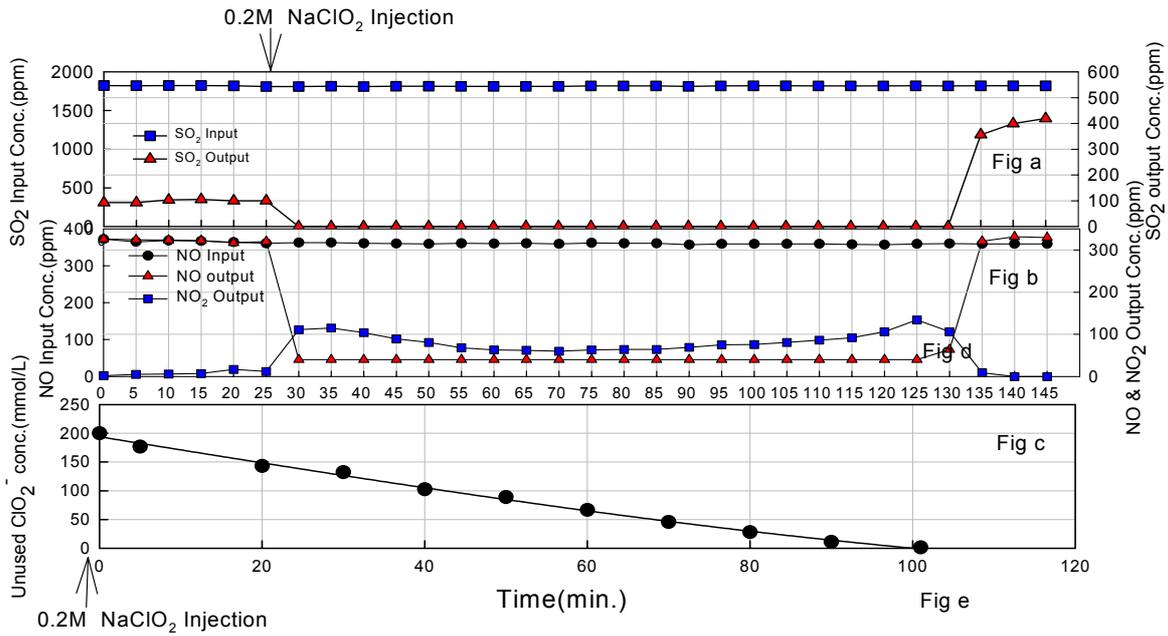
[Fig 4]는 NaClO₂ 주입 후 시간에 따른 발생되어 누적된 ClO₂ 가스량을 나타낸 것이다. NaClO₂ 주입 후 약 100분여 동안 SO₂와 NO를 산화시키고 난 후 남은 ClO₂가 용액 속에 용해되지 않고 그대로 방출되고 있음을 나타내고 있다. 그러나 누적된 ClO₂ 가스는 12 mmol/L로 매우 적은 양이 발생되고 있어 대부분의 ClO₂⁻가 SO₂와 NO에 대한 산화반응에 참여하고 있음을 알 수 있다.

[Fig 5]는 실험적으로 NO_x가 NO₃⁻로 산화된 농도와 계산에 의해 구해진 NO₃⁻ 농도와의 관계를 나타낸 그래프이다. NaClO₂가 주입된 후의 계산되어진 NO₃⁻ 농도와 반응 용액을 샘플하여 NO₃⁻ Analyzer로 직접 측정된 NO₃⁻ 농도가 차이가 있음을 볼 수 있다. 따라서 계산된 NO₃⁻ 농도에서 측정된 NO₃⁻ 농도를 제외한 것이 [Fig 6]에 나와있는 NO₂⁻ 농도가 되는 것이다. 이는 다음과 같은 반응으로 반응 용액속에 NO가 ClO₂⁻에 의해 산화되어 NO₂⁻ 이온도 상당 부분 용해되어 있다는 것을 간접적으로 나타내는 것이다.

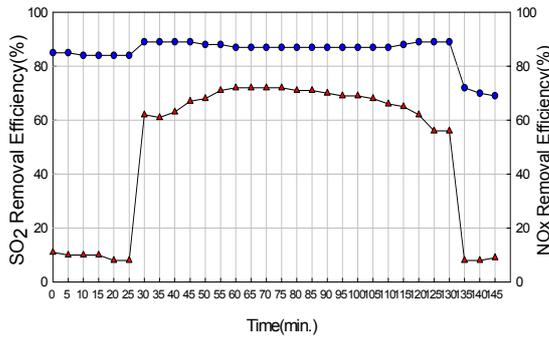


참고 문헌

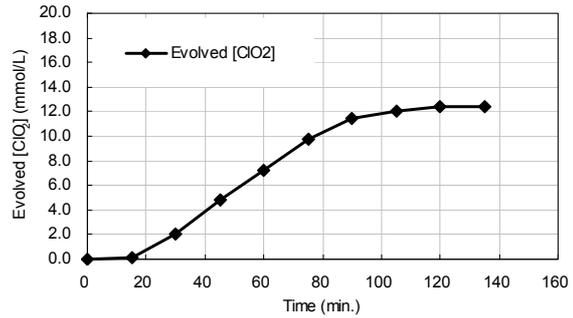
1. Sada, E., Kumazawa, H., Yamanaka, Y., Kudo, I., and Kondo, T., "Kinetics of Absorption of Sulfur Dioxide and Nitric Oxide in Aqueous Mixed Solutions of Sodium Chlorite and Sodium Hydroxide," Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 11, No.4, pp.276-282(1978).
2. Brogren, C., Karlsson, H.T., and Bjerle, I., "Absorption of NO in an Aqueous Solution of NaClO₂," Chem. Eng. Technol., 21, pp.61-70(1998).
3. Yang, C.L., and Shaw, H., "Aqueous Absorption of NO_x Induced by Sodium Chlorite Oxidation in the Presence of Sulfur Dioxide," Environ. Progr., 17(2), pp.80-85(1998).



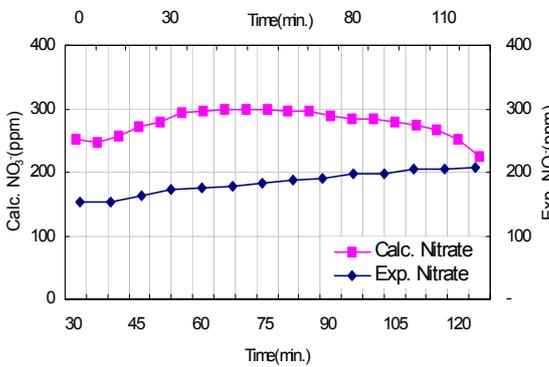
[Fig. 2] pH를 조절하지 않은 상태에서 연속운전 시간에 따른 SO₂ & NO_x 와 ClO₂⁻ 변화



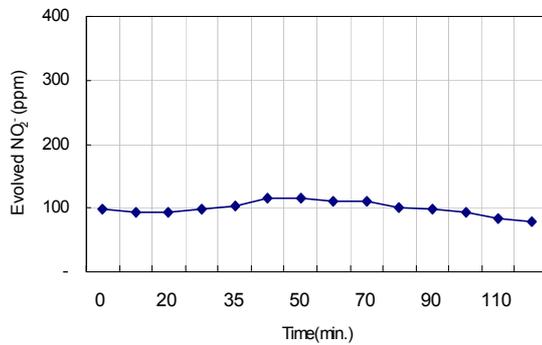
[Fig. 3] 시간에 따른 SO₂&NO_x 처리율



[Fig. 4] 시간에 따른 누적된 ClO₂ 이차 오염물 특성



[Fig. 5] NaClO₂ 투입 후 계산된 NO₃⁻ 이온과 실험으로 나타난 NO₃⁻ 이온과의 관계



[Fig. 6] NaClO₂ 투입 후 반응용액 속에서 발생된 NO₂⁻ 발생량