

NaClO₂의 연속주입에 의한 SO₂·NO_x 동시제거 반응에서 pH의 영향

박보령, 진동섭, 김학동, 최원길, Bal Raj Deshwal¹, 정종현², 이형근*
한국에너지기술연구원 청정에너지연구부;
인도 A. I. J. H. M. 대학 화학과¹, 서라벌대학 생명보건학부²
(hklee@kier.re.kr*)

Effect of pH on Simultaneous Removal of SO₂·NO with Continuous Injection of NaClO₂

Bo-Ryoung Park, Dong-Seop Jin, Hag-Dong Kim, Won-Kil Choi,
Bal Raj Deshwal¹, Jong-Hyeon Jung², Hyung-Keun Lee*
Clean Energy Research Department, Korea Institute Energy Research,
Department of Chemistry, A. I. J. H. M. College, Rohtak (Haryana), India¹
Division of Biotechnology & Health Engineering, Sorabol College²
(hklee@kier.re.kr*)

서론

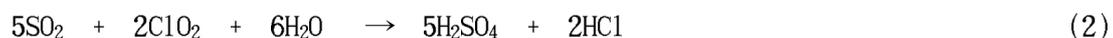
본 연구에서는 실험실 규모의 기포 반응기에서 SO₂와 NO_x를 동시에 처리하기 위하여 알칼리 반응제와 산화제를 동시에 이용하였다. 반응기 용액의 pH를 일정하게 유지하기 위하여 pH controller를 이용하여 NaOH 공급하였으며, 산화제로서는 차아염소산나트륨(NaClO₂) 용액을 사용하였다. 기존의 연구자들과는 달리 본 연구에서는 pH를 일정하게 유지하면서 일정량의 NaClO₂ 용액을 연속 주입하였으며, 실험변수로서 pH에 따른 SO₂와 NO_x의 제거 효율 및 반응 생성물에 대한 정량·정성분석을 실시하였다. 특히 이차 반응물로 생성되는 이산화염소(ClO₂) 가스와 반응용액 중의 chlorite(ClO₂⁻) 이온의 농도를 정량분석하여 시간에 따른 각각의 변화를 측정하였다.

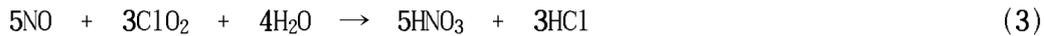
이론

SO₂ 및 NO를 첨가제인 NaClO₂를 이용하여 동시제거 반응 시 가장 중요한 중간체는 ClO₂ 가스이다. 이 ClO₂는 산성조건에서 NaClO₂가 용해되어 ClO₂⁻이온의 산성화에 의해 발생하며 물속에서 용해되지 않고 가스상태로 존재함으로 기상으로 배출된다. 전체반응은 다음과 같다. [Gordon, 1982]



산성조건에서 NaClO₂가 분해되어 발생한 ClO₂에 의해 SO₂ 및 NO의 제거된다. SO₂ 제거 메카니즘은 ClO₂에 의해 H₂SO₄로 산화되며, NO 제거 메카니즘은 ClO₂에 의해 HNO₃로 전환한다. 반응식은 다음과 같다. [Chang and Lin, 1990, Taylor et al., 1940]





실험

본 연구에 사용된 실험장치는 gas sparger를 통하여 반응기 내로 가스가 분무되는 기포 반응기로서 모사가스 공급부분, 반응장치 및 흡수장치 부분(Reactor & Absorber), 분석부분으로 구성되었으며 pH meter 조절기 및 NaClO₂ 용액을 연속적으로 주입 할 수 있도록 구성하였다.

모사가스 공급부분은 MFC(Mass Flow Controller) 시스템을 이용하여 SO₂와 NO가스를 각각 5% 희석한 것을 질소 가스와 혼합하여 실험에 사용하였다. 반응기에 유입되는 SO₂와 NO가스의 농도는 각각 1800ppm, 350ppm이며, 강제산화공기유량은 5 L/min 이었으며, 유입되는 가스의 총 유량은 45 L/min이었다.

반응기는 지름 15cm, 길이 45cm로 내부 용량 7L, GSD 6cm, disc turbine형태의 임펠라를 이용하여 교반할 수 있게 구성하였다. 반응온도는 45°C로 유지하였으며 NaClO₂ 첨가제는 연속 주입이 용이하도록 미량펌프를 이용하여 3ml/min으로 연속주입하였다. pH 조절하기 위한 NaOH는 pH controller에 의해 작동되는 연동펌프를 사용하였다.

반응기에서 생성된 ClO₂ 가스 중 반응되지 않고 배출되는 농도를 정량 분석하기 위하여 배출되는 가스를 일차적으로 냉각기(Condenser)에서 수분을 제거한 후 미량펌프를 이용하여 2ml/min 유량으로 2L 용량의 흡수장치로 공급하였다. 흡수장치에는 pH를 7.0이상으로 유지하기 위한 완충용액으로 NaHCO₃, Na₂CO₃를 사용하여 제조하였으며, 여기에 흡수제로서 KI 2%를 넣었다.

실험의 전체적 조건은 <표 1>과 같다.

<표 1> Experimental Conditions

Variables	Value
pH	3.5, 4.5, 6.5
Gas Flow Rate (L/min)	45
SO ₂ Input conc. (ppm)	1800
NO Input conc. (ppm)	350
Forced Air Flow Rate (L/min)	5
Temp.(°C)	45
GSD(cm)	6
NaClO ₂ 주입속도 (ml/min)	3
NaClO ₂ conc. (mol/L)	0.2
NaOH conc. (mol/L)	0.2

반응가스를 분석하기 위하여 사용된 분석기로는 SO₂의 경우 Siemens사의 Ultramat 23 SO₂ Analyzer, NO_x(NO, NO₂, N₂O)의 경우 Thermo Environmental Instruments Inc.사의 Model 42C 분석기를 이용하여 NO, NO₂, NO_x를 분석하였고, 46C NO_x Analyzer를 이용하여 NO₂를 분석하였다.

이온농도를 분석 시 Metrohm사의 670 Titroprocessor를 이용하여 용액중에 ClO₂(g), ClO₂⁻을 정량·정성 분석하였다. [Aieli et al., 1983]

결과 및 토론

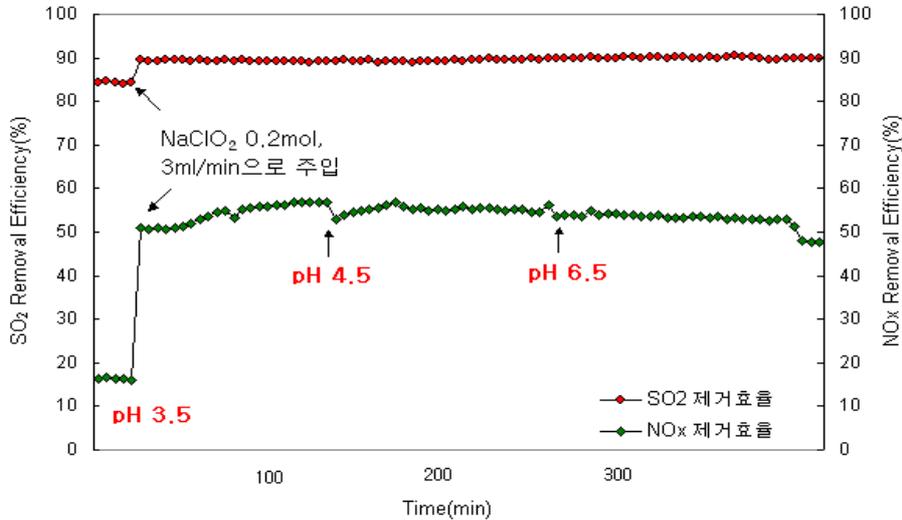


그림 1. NaClO₂ 연속 주입한 경우 pH에 따른 SO₂ · NO_x 제거효율

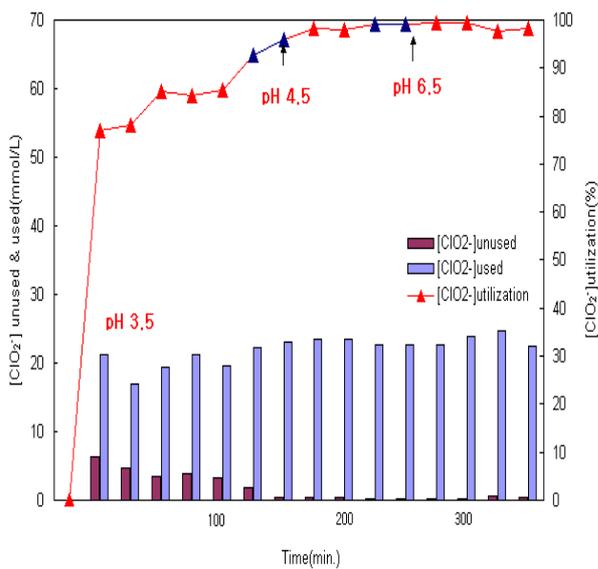


그림 2. NaClO₂ 연속 주입한 경우 pH에 따른 Chlorite

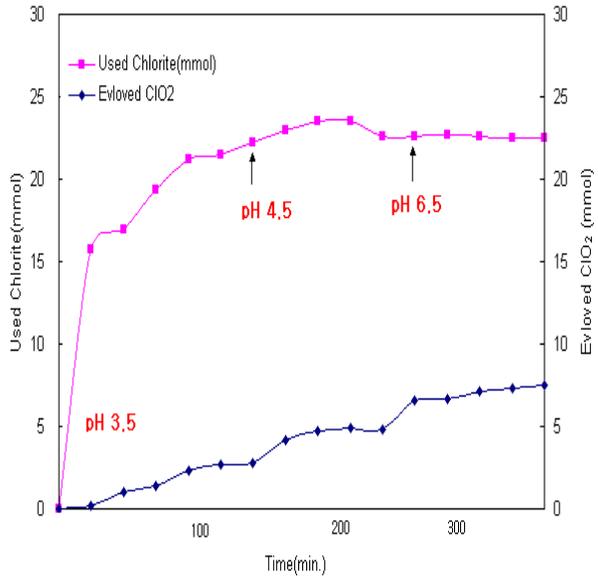


그림 3. NaClO₂ 연속 주입한 경우 pH에 따른 ClO₂⁻ 및 ClO₂ 농도

<그림 1>는 실험조건 SO₂ 1800ppm, NO 350ppm, GSD 6cm, 강제산화공기 5 L/min, 총 유량은 45 L/min일 때 pH에 따른 SO₂ 및 NO_x의 제거효율을 나타낸 것이다.

산성조건인 pH3.5에서 반응을 시작하여 주입된 SO₂ 및 NO_x가 반응기를 통과하여 반응한 후 배출되는 농도가 안정화 될 때 NaClO₂ 0.2mol을 3ml/min로 연속 주입하였다. NaClO₂을 연속 주입한 결과 주입하지 않았을 경우에 비해 SO₂의 제거율은 11%증가하여 거의 90%이상 제거되었으며 NO_x의 경우 48%의 제거효율 증가를 나타내었다.

그래프에서 보는 바와 같이 NaOH를 이용하여 pH Controller로 pH 3.5에서 pH 4.5로 증가 시켰을 경우 SO₂의 제거율은 거의 변화가 없었으나 NO_x의 제거율은 65%에서 62%로 감소하였다. pH4.5인 산성조건에서 pH 6.5로 pH를 변화시켰을 경우 pH 3.5에서 pH 4.5로 변경하였을 경우와 마찬가지로 NO_x 제거율이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 pH에 따른

NaClO₂의 분해정도가 다르므로 생성되는 ClO₂⁻와 ClO₂의 생성량도 달라져 NO_x의 제거효율에 영향을 미친 것으로 생각된다.

<그림2>는 NaClO₂를 3ml/min으로 연속주입하면서 pH 3.5, pH 4.5, pH 6.5로 변화시켰을 경우 ClO₂⁻ utilization 한 그래프로 ClO₂⁻의 이용된 양 대비 반응기안에 반응에 참여하지 않고 남아있는 ClO₂⁻의 양을 나타낸 것이다. NaClO₂를 연속 주입하여 생성되는 ClO₂⁻는 SO₂와 NO_x를 산화시키는데 사용되므로 ClO₂⁻ utilization은 의미가 있다고 할 수 있다.

pH 3.5에는 반응에 참여하지 못한 ClO₂⁻의 양이 존재하여 이용효율이 80%정도 나타났으나 pH 4.5로 증가시켰을 경우 이용효율은 90%이상 증가하였다.

<그림3>는 pH에 따른 소비된 ClO₂⁻농도 및 발생된 ClO₂ 가스농도를 누적하여 나타낸 것이다. 발생된 ClO₂ 가스농도는 pH 4.5, pH 6.5로 변경하였을 경우 변경 후 1시간동안 발생량이 거의 변화 없이 안정한 상태를 나타내었다. 소비된 ClO₂⁻농도의 경우 pH 3.5에서 pH 4.5까지는 증가하였으나 pH 6.5로 변화시켰을 경우 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 pH에 따른 NaClO₂의 산화정도가 다르기 때문이라고 생각된다.

또한 <그림2>, <그림3>은 Titrator를 이용하여 쉽게 발생되는 ClO₂ 가스량과 소비된 ClO₂⁻의 양을 정량할 수 있어 화학 양론적 접근이 용이하다고 할 수 있다.

결론

SO₂ 및 NO를 동시 제거하기 위해 첨가제인 NaClO₂를 이용하여 pH에 따른 기초연구를 수행하였다.

1. SO₂ 및 NO를 동시 제거의 경우 첨가제인 NaClO₂를 주입함으로 SO₂는 약 90%이상 제거되었으며 NO_x의 경우 65%~60%의 제거효율을 보였다.
2. NaClO₂를 이용하여 pH 3.5, 4.5, 6.5로 변경하여 연속 실험한 결과 산성조건에서 SO₂ 및 NO를 동시 제거에 최적화를 이룰 수 있었다.
3. Titrator를 이용하여 쉽게 발생되는 ClO₂ 가스량과 ClO₂⁻의 양을 정량할 수 있었으며 화학 양론적으로 접근이 용이하였다.

참고문헌

- Aieta, E.M., Roberts, P.V., Hernandez, M.: "Determination of Chlorine Dioxide, Chlorine, Chlorite and Chlorate in Water" J. AWWA, 76, 69(1984)
- Chang, S.G. and Lin, D. K.: Nature, 343.151(1990)
- Gordon, G., "Improved Methods of Analysis For Chlorate, Chlorite and Hypochlorite Ions at the Sub-mg/L Level" Proc. AWWA, WOTC, Nashville, Tenn, 175(1982)
- Taylor, M.C., White, J. F., Vincent, G.P., Cunningham, G.L.: "Sodium Chlorite Properties and Reactions", J. Eng. Chem., 32(7), 899(1990)