

NaClO₂를 이용한 NO 산화 특성

이기만 · 변영철* · 고동준[†] · 신동남 · 김경태 · 고경보* · 조무현* · 남궁원* · 목영선**

포항산업과학연구원 환경연구실
790-600 경상북도 포항시 남구 효자동 산 32번지
*포항공과대학교 환경공학과
790-784 경상북도 포항시 남구 효자동 산 31번지
**제주대학교 생명화학공학과
690-756 제주특별자치도 제주시 제주대학교 66
(2008년 2월 29일 접수, 2008년 4월 23일 채택)

Characteristics of NO Oxidation Using NaClO₂

Kiman Lee, Youngchul Byun*, Dong Jun Koh[†], Dong Nam Shin, Kyoung Tae Kim, Kyoung Bo Ko*, Moohyun Cho*, Won Namkung* and Young Sun Mok**

Environment Research Department, Research Institute of Industrial Science & Technology (RIST),
San 32 Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang 790-600, Korea

*School of Environmental Science and Technology, Pohang University of Science and Technology (POSTECH),
San 31 Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang 790-600, Korea

**Department of Chemical Engineering, Jeju National University, 66 Jejudaehakno, Jeju 690-756, Korea
(Received 29 February 2008; accepted 23 April 2008)

요약

고정층 반응기에 충진한 NaClO₂에 의한 NO 산화특성을 온도와 가스조건 그리고 공간속도 등을 변화시켜가며 알아보았다. NaClO₂와 NO의 반응은 온도에 크게 의존함을 알 수 있었다. 110 °C까지 NaClO₂와 NO의 반응성은 천천히 증가하고 그 이후의 온도에서는 빠르게 증가하였으며 170 °C 부근에서 가장 높은 반응성을 나타내는 것을 확인하였다. 하지만 190 °C 이상의 온도에서는 NaClO₂가 NaCl, NaClO₃, 상전이하여 NO와의 반응성이 나타나지 않았다. NaClO₂와 NO 반응의 주 생성물은 NO₂였으며 가스상 형태의 ClNO, ClNO₂ 등이 부산물로 나타났다. 이는 NaClO₂에 의한 NO의 산화물인 NO₂와 NaClO₂가 반응하여 가스상 부산물인 OCIO를 생성하고, 생성된 OCIO가 잔류하는 NO를 NO₂로 산화시키며 발생되는 Cl에 의한 것임을 확인하였다. 이와 함께 수분 및 산소의 변화는 NO 산화에 주는 영향이 미미하다는 것을 알 수 있었다.

Abstract – The characteristics of NO oxidation using sodium chlorite (NaClO₂) powder have been investigated by a flow type packed-bed reactor, where the reaction temperature and the space velocity are varied in the range of 20~230 °C and 0.4~2.2×10⁵ hr⁻¹, respectively, and the simulation gas mixtures are composed of NO (0~200 ppm), NO₂ (0~200 ppm), O₂ (0~15%) and H₂O (0~15%) within N₂ balance. It has been found that the oxidation efficiency of NO depends greatly on the reaction temperature, exhibiting the existence of critical reaction temperature at about 170 °C where the oxidation efficiency of NO is maximized and then abruptly decreased with further increase of reaction temperature, resulting in being negligible over 190 °C. Such a behavior in the oxidation efficiency has been originated from the phase transition of NaClO₂ at about 170°C to form NaClO₃, and NaCl which are chemically inactive toward the oxidation of NO. The chemical reaction of NO with NaClO₂ has been observed to produce NO₂, ClNO and ClNO₂, whereas that of NO₂ only OCIO species. Additionally, we have also observed that the introduction of O₂ and H₂O has little influence on the oxidation of NO.

Key words: NO Oxidation, NO₂, Sodium Chlorite, NaClO₂, OCIO, ClNO, ClNO₂

1. 서론

화석연료의 연소과정을 통해 배출되는 질소산화물(NO_x)은 산성비, 광화학 스모그, 호흡기 질환 등과 같은 많은 환경문제를 야기한

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: djkoh@rist.re.kr

다. 현재 배기가스 중에 포함된 NO_x를 저감하는 방법으로는 선택적 촉매환원법(Selective Catalytic Reduction, SCR)과 선택적 비촉매환원법(Selective Non-Catalytic Reduction)이 널리 사용되고 있다. 그 중 SCR 공정은 암모니아나 탄화수소를 사용하여 촉매상에서 NO_x를 N₂로 환원시키는 방법이다. 일반적으로 SCR 공정은 250~400 °C의 반응온도 범위에서 높은 NO_x 제거효율을 나타내지만 배기가스

온도가 이보다 낮게 되면 NO_x 제거효율이 저하되는 문제 등이 지적되고 있다.

최근 많은 연구자들은 NO의 일부가 NO₂로 산화되면 낮은 반응온도에서 SCR의 NO_x 제거효율이 향상된다고 보고하고 있다[1-2]. 그러나 실제 배기ガ스 중에 포함된 NO_x는 대부분 NO이며, NO₂의 농도는 매우 작다. 따라서 NO를 NO₂로 산화시키는 여러 가지 기술들이 제시되고 있는데, Pt 담지 촉매와 같은 산화촉매를 이용하는 방법, 저온 플라즈마와 같이 고전압 방전에 의해 발생되는 라디칼을 이용하는 방법, 그리고 오존의 주입으로 NO를 산화시키는 방법 등이 알려져 있다[3-5]. 그와 함께 습식 스크러버 같은 장치에서 화학첨가제로 사용되는 NaClO₂나 ClO₂ 등이 수용액상에서 NO의 산화제로 작용한다고 알려져 있다[6-9].

이번 연구에서는 SCR 반응을 촉진시키기 위한 방법으로 NaClO₂를 이용한 NO의 산화 특성에 관하여 진행하였으며, NaClO₂를 물에 용해시켜 사용하는 습식이 아닌 건식방법으로 고상의 NaClO₂를 바로 NO와 반응시켰다. 이러한 건식방법은 습식방법과 달리 배기ガ스 온도가 낮아지지 않기 때문에 SCR 공정과 쉽게 결합될 수 있다는 장점이 있다.

2. 실험방법

NaClO₂를 이용한 NO의 산화에 사용된 반응장치의 개략도가 Fig. 1에 제시되어 있다. 원통형 SUS관(내경 36 mm, 외경 43 mm, 길이 160 mm)으로 제작된 반응기에 분말형태의 NaClO₂를 충진시켰으며, 이를 furnace에 넣어 일정한 온도로 유지하였다. 모사 배기ガ스의 주성분은 질소였으며, 가스유량의 조절은 유량 조절 장치(Mass Flow Controller, Model GMC 1,000 & 5850E)를 이용하였다. NO 가스(2,000 ppm, N₂ balance), NO₂ 가스(5,000 ppm, N₂ balance) 또한 MFC를 이용하여 조절하였으며, 수분은 N₂ 가스를 항온수조에서 bubbling시키며 증기압을 이용하여 원하는 농도로 맞추어 주입하였다. 분석기 전단에 수분만을 선택적으로 제거하기 위하여 0 °C의

Table 1. Experimental parameters and ranges

Parameter	Range
NaClO ₂ Weight	0.6-3.6 g
O ₂ concentration	0-15%
H ₂ O concentration	0-15%
Gas flow rate	2.6-3.6 L/min
NO concentration	36-200 ppm
NO ₂ concentration	0-200 ppm

에탄올 수용액을 담은 순환조(RW-1025G, Lab companion)를 이용하여 수분을 응축하여 제거하였다. 가스의 분석은 FTIR (Excalibur BIO RED)를 이용하였다.

실험 장치의 모든 라인은 수분 응축기전까지 가열하여 furnace의 온도와 같이 일정하게 유지하며 실험을 진행하였다. 또한 반응부산물의 생성경로를 파악하기 위하여 NaClO₂가 충진된 반응기 후단에 N₂와 NO 가스를 주입할 수 있도록 하였으며 그 뒤쪽에 250 ml의 혼합기(mixer 2)를 설치하였다.

Table 1은 NO 산화에 미치는 여러 가지 운전 변수의 영향을 규명하기 위해서 변화시킨 변수들을 나타낸다. 모든 유량은 상온기준으로 측정된 값이며 공간속도의 변화는 유량은 고정한 채 NaClO₂ 충진 양을 변화시켜 조절하였고, 수분 및 산소의 영향은 0~15%로 농도를 변화시키며 알아 보았다.

3. 결과 및 고찰

3-1. NaClO₂에 의한 NO의 산화 특성

NaClO₂는 강력한 산화제로 알려져 있는 물질 중의 하나이다[6]. Fig. 2는 NaClO₂에 의한 NO 산화 시 경과 시간에 따른 NO, NO₂ 그리고 NO_x(=NO+NO₂) 농도를 보여주는 그래프이다. 2.4 g의 NaClO₂를 충진시킨 후 전체 유량 2.6 L/min의 N₂ 가스에 NO 200 ppm을 혼합하여 주입시켜 주었다. NO 만을 주입하였지만 초기에

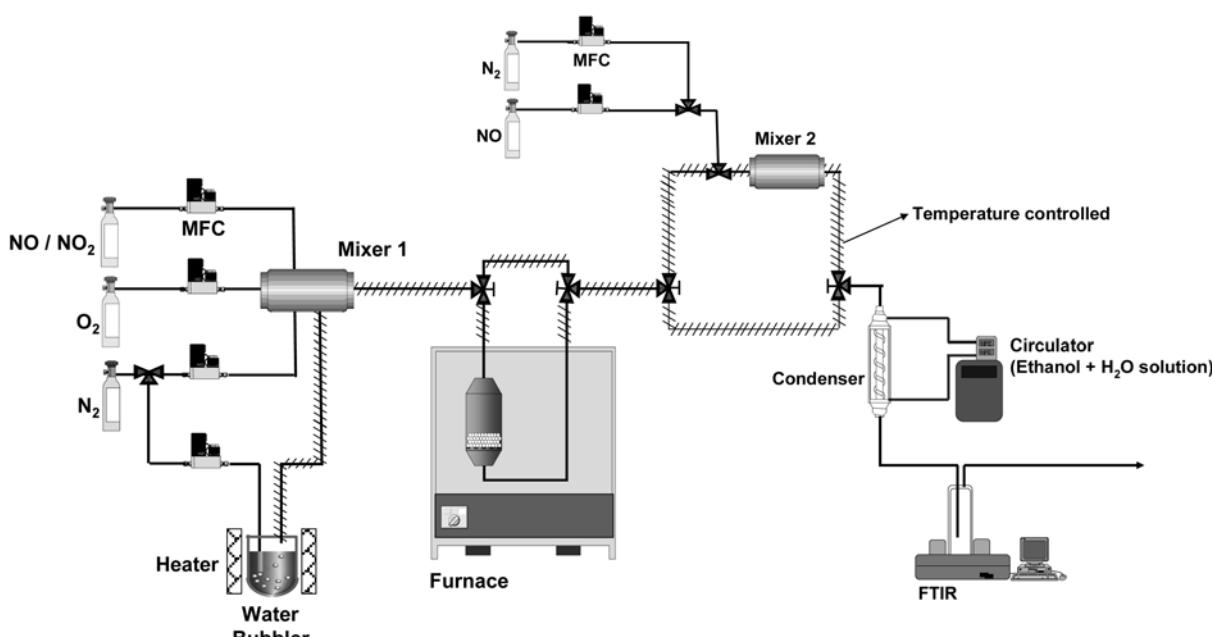


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

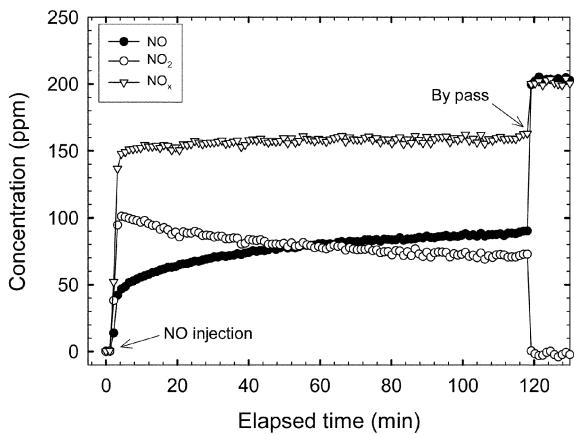


Fig. 2. Outlet concentrations of NO, NO₂ and NO_x obtained by the reaction of NO with NaClO₂ as a function of elapsed time. Reaction conditions: initial NO concentration=200 ppm; total flow rate=2.6 L/min; temperature=130 °C; space velocity=55,700 hr⁻¹; N₂ balance.

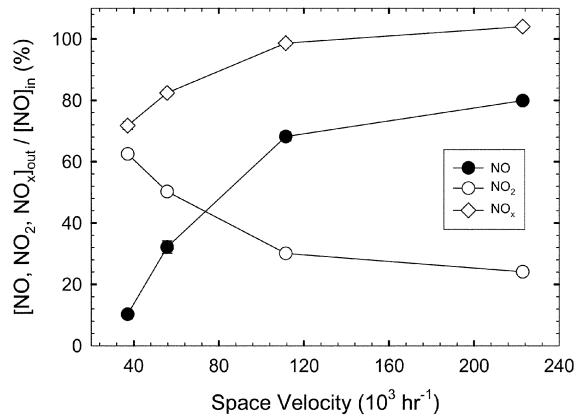


Fig. 4. Effect of space velocity on the reaction of NO with NaClO₂. Reaction conditions: initial NO concentration=200 ppm; total flow rate=2.6 L/min; temperature=130 °C; N₂ balance.

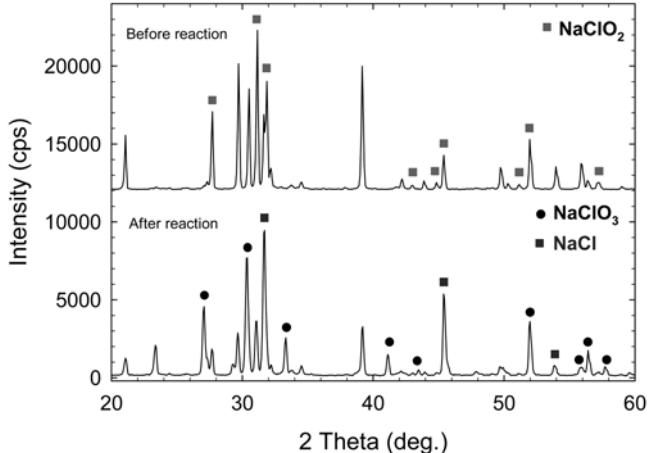


Fig. 3. XRD spectra obtained before and after the reaction of NO with NaClO₂.

약 100 ppm 정도의 NO₂가 발생되는 것을 확인할 수 있었으며 이는 NO가 NaClO₂에 의하여 NO₂로 산화되었다는 것을 의미한다. 반응시간이 길어질수록 NaClO₂의 산화력은 떨어지며 100 ppm이던 NO₂ 농도가 2시간 후에는 70 ppm으로 감소되는 것을 확인하였다. 이외는 별도로 전체적인 NO_x의 제거율은 23% 정도로 일정하게 나왔다. 제거되는 NO_x는 반응가스인 NO가 NO₂ 이외에 다른 물질로 전환되기 때문인 것으로 판단된다.

반응 전후 NaClO₂시료의 변화를 확인하기 위하여 X-ray diffraction (XRD)를 통하여 분석해 보았다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 NaClO₂는 반응 후 NaCl과 NaClO₃로 변환되었고, 이 결과를 토대로 NaClO₂와 NO의 전체적인 반응은 다음과 같이 일어난다고 추정할 수 있다.



이러한 NaClO₂의 산화성능을 다른 실험 조건은 고정한 채 충전하는 양만을 0.6 g에서 3.6 g으로 변화시켜가며 공간 속도에 따른 NO_x의 제거효율과 NO의 산화 정도를 확인해 보았으며, 경과시간 50분에서 60분 사이의 값을 취하여 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 공간속도가 223,000 hr⁻¹에서 37,000 hr⁻¹으로 낮아질

수록 NO_x의 제거효율이 향상되며, NO의 산화효율 또한 23%에서 63%로 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

3-2. 온도에 따른 NO의 산화 특성

모든 조건을 고정시킨 상태에서 NaClO₂의 온도에 따른 NO와 NO₂의 반응특성을 확인하는 실험을 수행하였다. Fig. 5(a)는 NO 200 ppm만을 주입한 결과이고 Fig. 5(b)는 NO₂ 200 ppm만을 주입한 결과이다. 두 경우 모두 190 °C의 온도에서는 어떠한 반응도 나타내지 않았는데 이는 온도가 증가함에 따라 NaClO₂의 상전이가 일어나기 때문인 것으로 판단된다[10]. 온도에 따른 NaClO₂의 화학구조 변화를 알아보기 위하여 NaClO₂를 350 °C까지 가열하여 XRD를 이용하여 분석해 보았으며 이를 Fig. 6에 나타내었다. 가열 후에 NaClO₂는 모두 NaCl, NaClO₃로 변화된 것을 알 수 있었다. 따라서 전체적인 상전이는 아래와 같이 일어난다고 볼 수 있다.



NaClO₂에 의한 상전이 부산물인 NaClO₃와 NO와의 반응성을 알아보기 위하여 NaClO₂ 대신 NaClO₃를 충전 하여 NO와 NO₂를 주입하였으며 그 결과는 Fig. 7과 같다. 그림에서 볼 수 있듯이 NaClO₃는 NO 또는 NO₂에 대하여 온도의 변화나 공간속도의 변화에 거의 영향을 받지 않는다는 것을 확인할 수 있었으며, NaCl 또는 NaClO₄ 역시 NO와는 어떠한 반응성도 없는 것을 확인하였다. 이를 토대로 NaClO₂에 의한 NO의 산화는 190 °C 부근의 상전이 발생영역 전까지만 효율적이라는 것을 알 수 있었다.

3-3. NaClO₂와 NO 및 NO₂의 반응 부산물 분석

NaClO₂와 NO 또는 NO₂의 반응에 의한 가스상 생성물 파악을 위하여 FTIR 스펙트럼을 확인하여 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 NaClO₂와 NO 또는 NO₂와의 반응은 전혀 다른 가스상 부산물을 생성하는 것을 확인할 수 있다. NaClO₂와 NO의 반응에 의해서는 NO₂와 CINO₂나 CINO₃ 등이 생성되었으며, NaClO₂와 NO₂의 경우에는 OCIO만을 생성하였다. NO₂와 반응한 후의 NaClO₂ 시료를 XRD로 분석한 결과 NaCl, NaClO₃, NaNO₃로 전환된 것으로 나타났다. 따라서 Fig. 5(b)에서 NO₂는 NaNO₃로 전환되어 제거된다고 볼 수 있으며, NaClO₂와 NO₂의 전체적인 반응경로는 다음

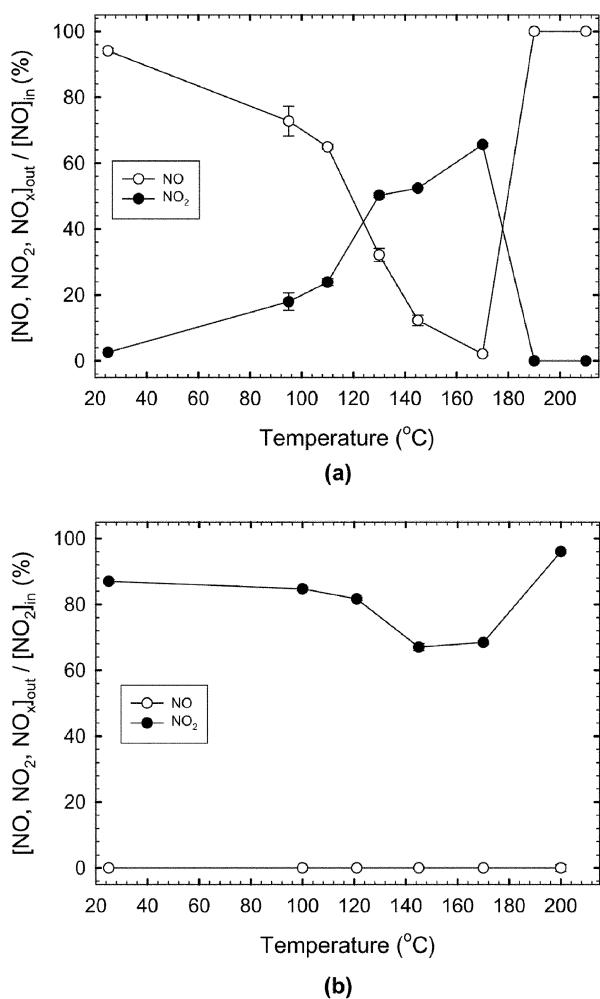


Fig. 5. Effect of temperature on the reaction of (a) 200 ppm NO and (b) 200 ppm NO₂ with NaClO₂. Reaction conditions: total flow rate=2.6 L/min; space velocity=55,700 hr⁻¹; N₂ balance.

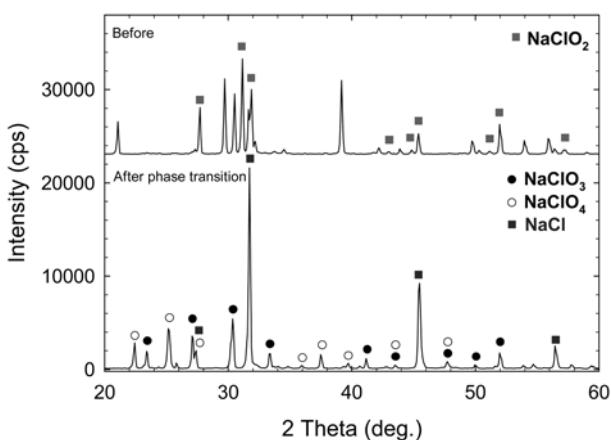


Fig. 6. XRD spectra obtained before and after the thermal treatment of NaClO₂ at 350 °C where cps in Y-axis title designates count per second.

처럼 추정된다.



한편, NO₂와 NaClO₂의 반응에 의해 생성되는 OCIO는 강한 산

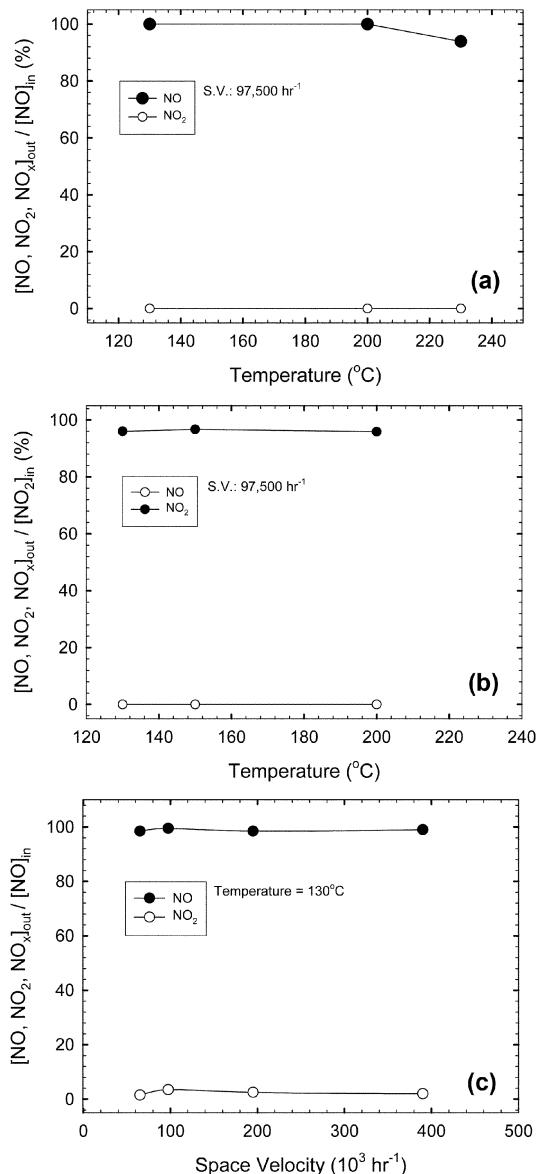


Fig. 7. Reaction of NO and NO₂ with NaClO₃: (a) NO reaction with NaClO₃ as a function of temperature; (b) NO₂ reaction with NaClO₃ as a function of temperature; (c) NO reaction with NaClO₃ as a function of space velocity. Reaction conditions: initial NO and NO₂ concentration=200 ppm; total flow rate=2.6 L/min; N₂ balance.

화제로 알려져 있다[11]. 따라서 NO₂와 NaClO₂의 반응 부산물인 OCIO 역시 NO의 산화에 기여함을 예상할 수 있으며, 이를 확인하기 위하여 NO₂를 NaClO₂ 전단에 주입시키고 후단에는 NO를 주입하며 혼합기(mixer 2)에서 반응을 일으킨 뒤 각각에서의 NO, NO₂ 농도를 확인해 보았다. 그 결과를 Fig. 9에서 확인할 수 있다.

먼저 200 ppm의 NO₂를 2.6 L/min의 유량으로 NaClO₂가 충진된 반응기로 통과시켰으며, 1 L/min의 N₂와 NO 혼합ガ스를 2.6 L/min의 반응물과 혼합하였다. 전체 3.6 L/min 중에 36 ppm의 NO를 반응기 후단으로 주입 시 모든 NO는 NO₂로 산화되었으며, 72 ppm의 NO 주입 시부터 잔류하는 NO가 나타나는 것을 알 수 있었다. 이는 NO₂와 NaClO₂ 반응에 의하여 생성된 OCIO가 NO를 NO₂로 산화시킬 수 있음을 알 수 있는 결과이다. FTIR 결과에서 볼 수 있듯이 NO

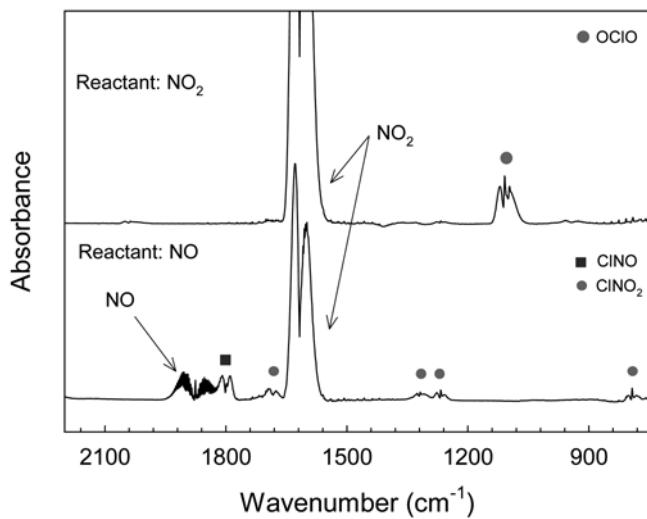


Fig. 8. FTIR spectra obtained through the reaction of NO and NO_2 with NaClO_2 .

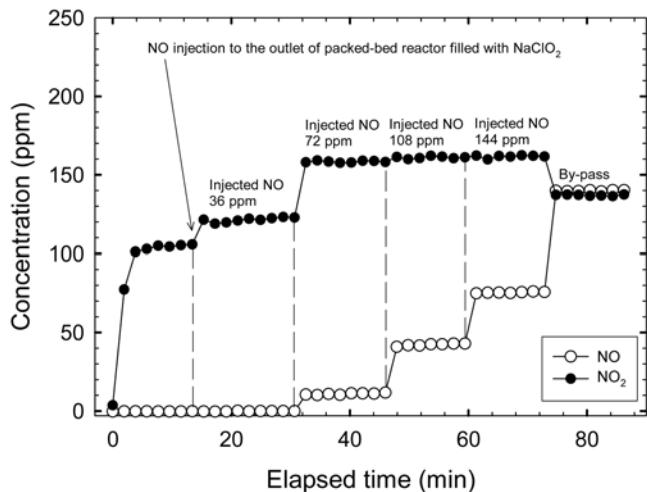


Fig. 9. Effect of OCIO generated through the reaction of NO_2 with NaClO_2 , on the oxidation of NO which is injected to mixer 2 in Fig. 1. Reaction conditions: total flow rate=2.6 L/min (N_2+NO_2) +1 L/min (N_2+NO); space velocity=55,700 hr⁻¹; temperature=130 °C; N_2 balance.

와 NaClO_2 의 반응에서는 OCIO가 전혀 나타나지 않고 CINO, CINO_2 등이 생성되는 것으로 보아 NO는 NaClO_2 와의 기상-고상 반응에 의하여 NO_2 를 생성시키고, 생성된 NO_2 는 또 다시 NaClO_2 와 반응하며 OCIO를 생성시킨다. 이렇게 생성된 OCIO는 식 (4)와 (5)와 같이 기상 반응에 의하여 NO를 산화시키고 식 (6)과 (7)에 의하여 CINO, CINO_2 등의 부산물을 발생시키는 것을 알 수 있었다[11-14].



3-4. 수분 및 산소의 영향

NaClO_2 에 의한 NO의 산화에 있어서 수분 및 산소의 영향을 알아보기 위하여 산소 및 수분을 0%에서 15%까지 변화시켜 주며 NO_x

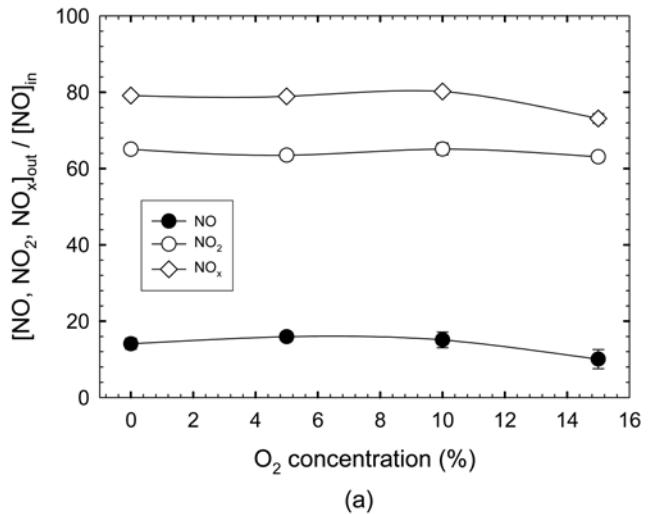


Fig. 10. Effect of (a) O_2 and (b) H_2O concentration on the reaction of NO with NaClO_2 . Reaction conditions: initial NO concentration=200 ppm; total flow rate=2.6 L/min; space velocity=55,700 hr⁻¹; temperature=130 °C; N_2 balance.

제거 및 NO 산화효율을 확인해 보았다. Fig. 10(a)에서 보는 바와 같이 산소농도 변화는 NO의 산화에 큰 영향을 미치지 않는 것을 확인할 수 있었다. 그와 함께 수분도 산소와 같이 변화시켜 주며 NO의 산화에 끼치는 영향을 확인해 보았으며, Fig. 10(b)에 도시하였다. 수분의 함유량이 10% 이상일 경우는 전체 NO_x 양의 변화에 큰 영향이 없었으나 NO의 산화는 어느 정도 촉진하는 역할을 하는 것으로 판단되었다. 하지만 그 영향은 그리 크지 않은 것을 알 수 있다. 이는 수분의 변화가 심한 곳에서도 NaClO_2 는 NO의 산화에 효율적으로 활용될 수 있다는 것을 알 수 있는 결과이다.

4. 결 론

SCR 공정의 제거효율 개선을 위하여 고상의 NaClO_2 를 이용한 NO의 산화에 관한 연구를 수행하였으며, NO의 산화특성과 온도에 따른 반응 특성, 반응 생성물 분석, 그리고 O_2 , H_2O 등이 NO 산화에 미치는 영향을 알아보았다. NaClO_2 와의 반응에 의해 NO는 NO_2 로 산화되었으며, 공간 속도의 감소에 따라 NO의 산화효율은 증가

하였다. NaClO₂는 NO 와 산화반응 후 NaCl과 NaClO₃로 변환되었다. 190 °C 이상의 온도에서는 NO와의 산화반응이 일어나지 않았으며 이는 NaClO₂가 열적인 변화에 의해 NaCl, NaClO₃, 등으로 상전이를 일으키고, 이러한 물질들은 NO의 산화에 기여하지 못하기 때문이다. 한편, NaClO₂와 NO의 반응에서 수분 및 산소농도의 변화로 받는 영향은 미미했다.

NaClO₂에 의한 NO의 산화반응에서 가스상 반응 생성물로 NO₂ 이외에 CINO, ClNO₂가 발생되었다. 이러한 부산물은 반응생성물인 NO₂가 NaClO₂와 반응하여 OCIO를 생성시키고, OCIO가 다시 NO와 기상 반응하여 NO₂로 산화시키는 과정에서 발생되는 Cl에 의하여 생성되는 것으로 나타났다.

이들은 수용액상의 습식방법이 아닌 건식 방법으로 NaClO₂를 이용하여 배기ガ스의 온도를 낮추지 않고 효과적으로 NO를 NO₂로 산화시킬 수 있음을 알 수 있는 결과들이다.

감 사

이번 연구는 환경부의 “차세대 핵심환경기술개발 사업”과 두뇌한국 21에 의해 지원되었으며, 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. Broer, S. and Hammer, T., “Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides by Combining a Non-thermal Plasma and a V₂O₅-WO₃/TiO₂ Catalyst,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **28**, 101-111 (2000).
2. Mok, Y. S., “Combined Desulphurization and Denitrification Using Dielectric Barrier Discharge and Wet Reduction Technique,” *J. Chem. Eng. Japan*, **39**, 366-372(2006).
3. Odenbrand, C. U. I., Andersson, L. A. H., Brandin, J. G. M. and Lundin, S. T., “Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides. 2. The Reduction of NO₂,” *Appl. Catal.*, **27**, 363-377(1986).
4. Olsson, L., Westerberg, B., Persson, H., Fridell, E., Skoglundh, M. and Andersson, B., “A Kinetic Study of Oxygen Adsorption/Desorption and NO Oxidation over Pt/Al₂O₃ Catalysts,” *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10433-10439(1999).
5. Mok, Y. S., Koh, D. J., Shin, D. N. and Kim, K. T., “Reduction of Nitrogen Oxides from Simulated Exhaust Gas by Using Plasma-catalytic Process,” *Fuel Process. Technol.*, **86**, 303-317 (2004).
6. Deshwal, B. R., Lee, S. H., Jung, J. H., Shon, B. H. and Lee, H. K., “Study on the Removal of NO_x from Simulated Flue Gas Using Acidic NaClO₂ Solution,” *J. Environ. Sci.*, **20**, 33-38(2008).
7. Chien, T. W. and Chu, H., “Removal of SO₂ and NO from Flue Gas by Wet Scrubbing Using an Aqueous NaClO₂ Solution,” *J. Hazard. Mater.*, **B80**, 43-57(2000).
8. Brogren, C., Karlsson, H. T. and Bjerle, I., “Absorption of NO in an Aqueous Solution of NaClO₂,” *Chem. Eng. Technol.*, **21**, 61-70(1998).
9. Lee, H. K., Deshwal, B. R. and Yoo, K. S., “Simultaneous Removal of SO₂ and NO by Sodium Chlorite Solution in Wetted-wall Column,” *Korean J. Chem. Eng.*, **22**, 208-213(2005).
10. Stern, K. H., *High Temperature Properties and Thermal Decomposition of Inorganic Salts with Oxyanions*, CRC publication (2000).
11. Li, Z., Ruebbles, R. D. and Pylawka, N. J., “Rate Constant Measurement for the Reaction of OCIO with NO at 220-367K”, *Chem. Phys. Lett.*, **354**, 491-497(2002).
12. Lee, J. H., Michael, J. V., Payne, W. A. and Stief, L. J., “The Temperature Dependence of the Rate Constant for Cl + NO + N₂ → NOCl + N₂,” *J. Chem. Phys.*, **68**, 5410-5413(1978).
13. Parthiban, S., Lee, T. J., Guha, S. and Francisco, J. S., “Theoretical Study of Chlorine Nitrates: Implication for Stratospheric Chlorine Chemistry,” *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 10446-10458(2003).
14. Sayin, H. and McKee, M. L., “Theoretical Study of the Mechanism of NO₂ Production from NO+ClO,” *J. Phys. Chem. A*, **109**, 4736-4743(2005).