

무격막식 해수 전기분해 방식을 통한 배연 탈질에 관한 연구

김태우 · 최수진 · 김종화* · 송주영*[†]

STX종합기술원
642-854 경남 창원시 성산구 중앙동 93-3
*창원대학교 화학시스템공학과
641-773 경상남도 창원시 의창구 사림동
(2012년 5월 9일 접수, 2012년 6월 12일 채택)

A Study on the NO_x Reduction of Flue Gas Using Un-divided Electrolysis of Seawater

Tae-woo Kim, Su-jin Choi, Jong-hwa Kim* and Ju-yeong Song*[†]

STX Institute of Technology, 93-3 Jungang-dong, Seongsan-gu, Changwon, Gyeongnam 642-854, Korea

*Department of Chemical Engineering, Changwon National University, Sarim-dong, Uichang-gu, Changwon, Gyeongnam 641-733, Korea
(Received 9 May 2012; accepted 12 June 2012)

요 약

본 연구에서는 전기분해 처리된 해수의 유효염소농도와 온도에 의한 배가스 중 NO의 산화 특성을 실험적으로 살펴 보았다. 실험은 무격막식 전해수가 채워진 버블링 반응기에 반응가스를 공급하여 NO 농도의 변화를 분석하였다. 폐순환 전기분해 시스템의 경우 정전류 조건에서 전해 시간이 길어질수록 전해수 내에 유효염소농도가 상승하였고, 전해수의 유효염소농도가 높을수록 NO가 NO₂로 산화되는 반응이 촉진됨을 확인하였다. 또한 동일한 유효염소농도를 가지는 전해수의 경우에도 온도가 높을수록 NO 산화율이 증가하였다.

Abstract – In this study, we investigated NO oxidation characteristic that depends on available chlorine concentration and temperature of seawater which is treated by un-divided electrolysis. Reactant gas passed through bubbling reactors which is filled with electrolyzed water and then NO concentration change was analyzed. In the closed-loop electrolysis system, concentration of available chlorine increased with electrolysis time. The higher oxidation rate of NO to NO₂ was obtained with the higher concentration of available chlorine. Oxidation of NO was fast when temperature of electrolyzed water was high, in the case of same concentration of available chlorine.

Key words: De-NO_x, Seawater Electrolysis, Flue Gas, Available Chlorine

1. 서 론

최근 환경에 대한 관심이 고조되면서 화력발전소, 소각로, 디젤엔진 등 다양한 오염원에서 발생하는 폐가스는 대기오염의 원인으로 지목되고 있다. 그 중에서도 질소산화물(NO_x)은 산성비, 광학스모그, 호흡기질환과 같은 문제를 일으키는 중요한 대기오염물질이며, 이를 제어하기 위한 기술로 선택적 촉매환원법(SCR), 습식법, 플라즈마 방전 등 다양한 기술이 개발되어 왔다[1-3]. 특히 SCR의 경우 제거 효율과 신뢰성 측면에서 우수해 고정오염원뿐 만 아니라 이동오염원에 대한 연구도 활발히 이루어지고 있는 실정이다. 그러나 촉매의 최적활성 온도가 300 °C 이상이기 때문에 제철소 소결공정이나 디젤엔진과 같이 배출가스의 온도가 200 °C 내외인 곳에는 SCR을 적용하는데 어려움이 있는 것으로 알려져 있다[4,5]. 일반적으로 배가스 중 NO_x는 90~95% 이상이 NO로 존재하고 나머지는 NO₂로 이루어져

있는데, NO₂/NO 비율이 높을수록 SCR 촉매 효율은 높아지는 것으로 알려져 있다[6]. 이러한 이유로 플라즈마 방전기술을 적용하여, NO₂/NO 비율을 증가시킴으로써 SCR 촉매 효율을 증가시키려는 노력이 계속되고 있으나, 이 역시 저온 영역에서의 취약성을 근본적으로 해결하지는 못하는 실정이다.

본 연구는 기존 NO_x 저감기술들이 갖는 저온 취약성을 근본적으로 해결할 수 있는 방안으로 습식흡수법을 제시하고, 그 가능성을 확인하는데 목적을 두고 있다. NO_x를 습식흡수 방식으로 제거하기 위해서는 그 구성물질인 NO와 NO₂의 물에 대한 용해도에서부터 접근해야 한다. 25 °C 1기압일 때 Berdnikov 등[7]이 제시한 NO₂의 물에 대한 용해도는 0.0371 mol/L이며(헨리상수 0.034 mol/L·atm, 온도의 존상수 1800), 이는 Zacharia 등[8]이 제시한 동일 조건에서의 NO 용해도인 0.0019 mol/L 대비 약 20배 큰 값을 알 수 있다. 즉, NO_x 중 대부분을 차지하면서 상대적으로 용해도가 낮은 NO를 용해도가 높은 NO₂로 어떻게 산화시키느냐 하는 것에 대한 연구가 선행될 필요가 있다. 상용화된 NO_x 습식흡수 기술에는 NaClO₂, NaOH,

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jusong@changwon.ac.kr

H₂SO₄ 등과 같은 강산/강염기성 화학약품을 희석하여 배가스 관로에 다단 분사하는 방법이 있으나[9], 부식성 약품의 취급 문제 및 경제성 등의 이유로 널리 사용되고 있지는 않은 실정이다. An 등[10]은 이런 단점을 해결하고, 해수 수급이 용이한 선박에 적용하기 위해 격막식 전기분해를 통해 얻어진 음극의 강산성 용액과 양극의 강염기성 용액을 순차적으로 분사하여 NO를 산화시킨 후 NO₂를 흡수하는 방안에 대한 가능성을 보여 주었다. 그러나 해수 격막식 전기분해의 경우 pH 2~3 수준의 강산을 취급해야한다는 점과 다량의 염소가스가 발생하는 단점을 갖고 있다. 따라서 본 연구는 무격막식 해수 전기분해 방식을 적용하여 기존 연구가 가진 단점을 보완하면서 고효율 배가스 탈질 공정 설계에 활용할 수 있는 데이터를 확보하는데 그 목적을 두고 있다.

2. 실험

2-1. 실험장치

버블링 반응기와 가스분석기로 구성된 실험장치의 개략도가 Fig. 1에 제시되어 있다. 버블링 반응기는 투명 아크릴로 제작되었으며, 체적은 약 5 L(내경 120 mm, 높이 450 mm)이다. 반응기 중심부에 온도센서와 pH 전극을 삽입하여, 실험 중 반응기 내 온도와 pH 변화를 실시간 모니터링 하였다(전해수의 pH와 ORP 측정에는 Thermo-scientific 사의 Electro-chemistry meter와 electrode를 사용). 반응기로 주입되는 가스는 N₂ balance의 NO 농도 800 ppm인 시험 가스(이하 시험용가스)이며, 가스의 압력과 유량조절을 위해 레귤레이터와 부유식 유량계를 사용하였다. 가스와 전해수 간 접촉면적을 높여 반응을 촉진시키기 위해 가스 유입관 끝에 산기관을 설치하였다. 반응기 후단의 NO 가스 농도를 측정하기 위하여 가스분석기(Testo 350Maritime)를 사용하였다. 버블링 반응기와 가스분석기 사이에는 반응기를 통해 처리된 가스 중 포함된 수분을 제거하기 위한 흡습제를 설치하였고, 부식 문제를 고려하여 배관과 배관부속은 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 재질을 사용하였다.

2-2. 실험방법

실험에 사용된 전해수는 미국 ASTM D1141에 따라 제조된 모의

Table 1. Simulated Seawater Composition

Compound	g/L
NaCl	24.53
MgCl ₂	5.20
CaCl ₂	1.16
KCl	0.70
Na ₂ SO ₄	4.09
NaHCO ₃	0.20
KBr	0.10

해수를 무격막식 전해조에서 전기분해하여 제조하였으며, 모의해수는 Table 1과 같은 조성을 가진다. 전기분해 장치는 Bi-polar 방식의 전해조와 모의해수 탱크를 폐순환 형태로 구성하였고, 전기분해 조건은 별도의 전원공급장치를 이용하여 9.5 V/20 A(전류밀도 90 mA/cm²)로 유지하였다. 전해수는 티오황산나트륨 적정법을 통해 유효염소농도를 측정함으로써 전기분해 정도를 분석할 수 있는데, 본 연구에서 유효염소농도는 NO 산화제로써의 OCl⁻(HOCl) 농도를 의미한다.

해수 전기분해 시 생성되는 유효염소에는 HClO, OCl⁻, ClO₂⁻, ClO₃⁻ 등이 있는데, 특히 유효염소 농도의 대부분을 차지하는 HClO와 OCl⁻는 pH에 따라 평형을 이루면서 존재하며[11], HClO의 산화력이 OCl⁻에 비해 약 80배 높은 것으로 알려져 있다[12]. 티오황산나트륨 적정 방법과 유효염소 농도 계산식은 아래와 같다.

- 1) 증류수 20 mL + 시료 샘플 2.5 mL
- 2) KI 파우더 1 g, 아세트산(50 vol.%) 2.5 mL
- 3) 녹말 용액(2~5%) 2~3방울
- 4) KI가 녹도록 교반 후, 0.1 N Na₂S₂O₃ 용액을 이용해 적정
- 5) 검정색 시료가 완전 무색이 되는 시점에서의 Na₂S₂O₃ 용액 첨가량(a) 기록
- 6) 아래 식을 따라 유효염소농도 계산

$$\text{유효염소농도(g Cl}_2\text{/L)} = \frac{8862.5}{a(\text{mL})} \quad (1)$$

전해수의 유효염소농도와 NO 산화율 간 상관관계를 알아보기 위해 NO 가스 버블링 실험을 수행하였으며, 이 때 시험용가스의 유량

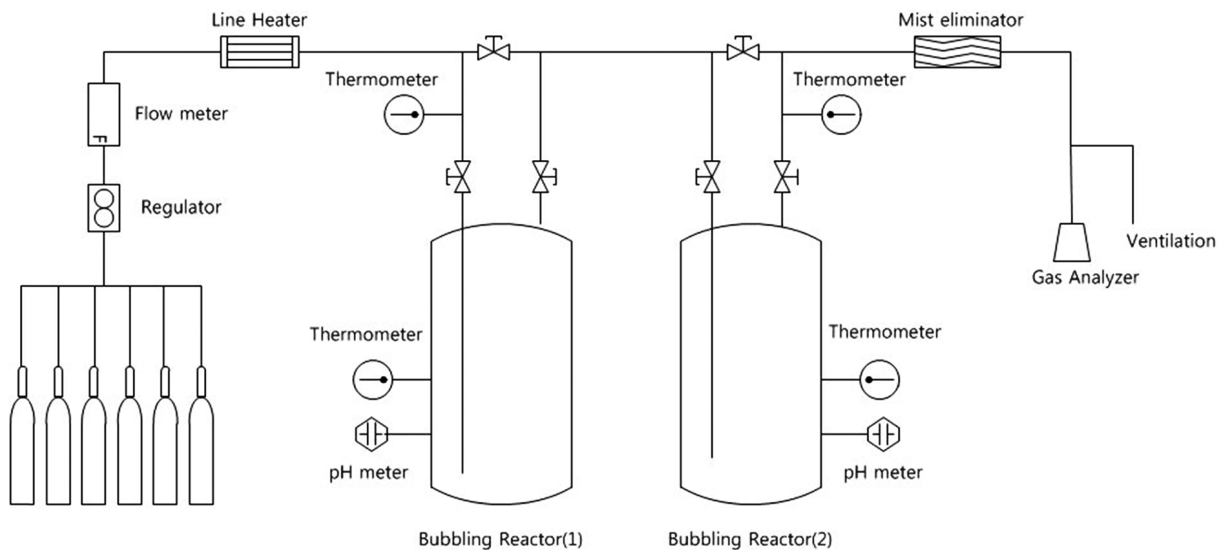


Fig. 1. Schematic of the experimental apparatus.

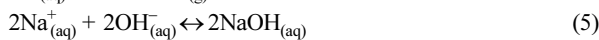
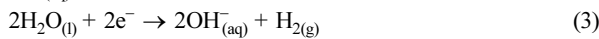
은 1.1 LPM (Liter Per Minute)을 유지하였다. 또한 온도가 산화 반응에 미치는 영향을 살펴보기 위해 전해수를 냉각/가열하여 28~55 °C 범위에서 버블링 반응을 수행하였다.

3. 결과 및 토론

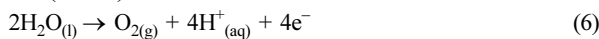
3-1. 무격막식 전기분해

모의해수를 이용한 무격막식 전기분해의 경우 전해조 내에서의 예상 반응은 아래와 같다[12,13].

1) 음극(Cathode)에서의 예상 환원 반응



2) 양극(Anode)에서의 예상 산화 반응



3) 전해액에서의 예상 반응

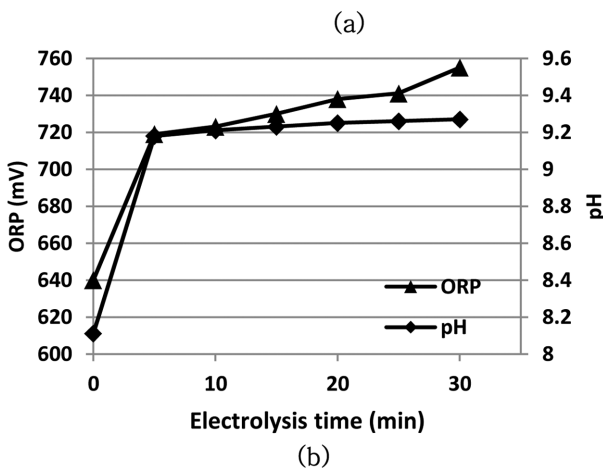
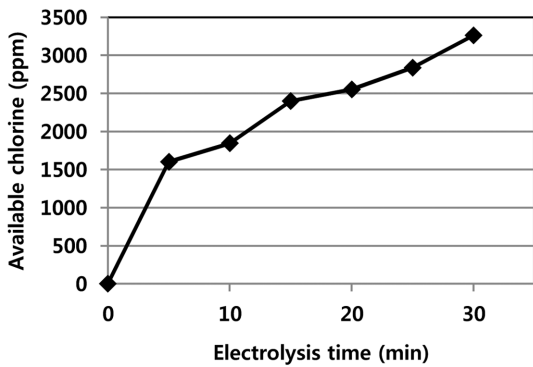
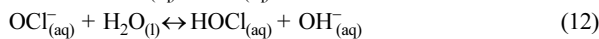
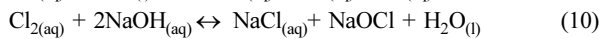
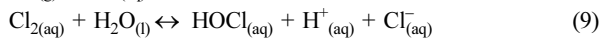
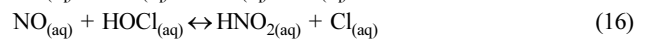
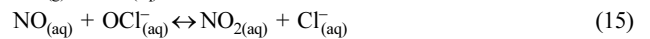


Fig. 2. Un-divided electrolysis of seawater: (a) Available chlorine concentration (b) ORP and pH.

모의해수를 제조하여 무격막식 전해조를 통해 폐순환 방식으로 전기분해 한 결과, Fig. 2와 같이 시간에 비례하여 유효염소농도가 증가함을 알 수 있었다. 또한 물질이 산화되거나 환원되려는 정도를 나타내는 ORP (Oxidation-Reduction Potential, 산화환원전위)는 전기분해 초기 5분 동안 급격히 상승한 후 완만하게 증가함을 알 수 있었고, 전해수의 pH 역시 유사한 경향을 나타내며 최대 9.2 수준까지 상승하였다.

3-2. NO 버블링 실험

무격막식 전기분해를 통해 얻어진 전해수에 NO 가스를 통과시킨 뒤 기액 접촉을 통해 NO가 NO₂로 산화되는 반응이 아래와 같이 일어난다.



산화반응 전후의 NO와 NO₂ 농도를 측정하여, 그 차이를 통해 NO 산화율을 구하였으며, 이 때 전해수 유효염소농도에 따른 NO 산화율 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 전해수의 유효염소농도가 증가할수록 NO 산화율도 비례하여 증가하는 경향을 나타내었으나, 전해수 온도에 따른 차이를 발견할 수 있었다. 전해수 온도가 43 °C일 경우, 유효염소농도 600 ppm 이상 조건에서는 100%에 가까운 NO 산화율을 기록하였으나, 전해수 온도가 35 °C일 경우에는 유효염소농도가 1,800 ppm 부근까지 증가해야 NO 산화율이 100%에 도달하였다. 전해수에 의한 NO 산화 반응에 있어서 전해수 온도의 영향이 큰 것으로 판단하고, 이를 확인하기 위해 유효염소농도 1,800 ppm 전해수를 제조한 후, 온도를 다양하게 변화시켜 버블링 실험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 33 °C 이하에서는 온도에 비례하여 NO산화율이 증가하였고, 33 °C 이상 조건에서는 100%를 유지한다는 것을 알 수 있었다.

유효염소농도에 의한 NO 산화 반응이 이처럼 온도의 영향을 받는 것은 열역학적인 측면에서 그 이유를 찾아볼 수 있다. 전기분해를 통해 생성된 유효염소 중 OCl⁻ 이온은 극성을 띠게 되고, 역시 극성 분자인 물분자에 의해 용매화가 진행되어 안정화된다.

이 때 물분자와 OCl⁻ 이온 간 작용하는 에너지는 약 68 kJ/mol에 해당하며, 이 결합을 끊고 물분자 대신 NO 분자가 치환되기 위해서

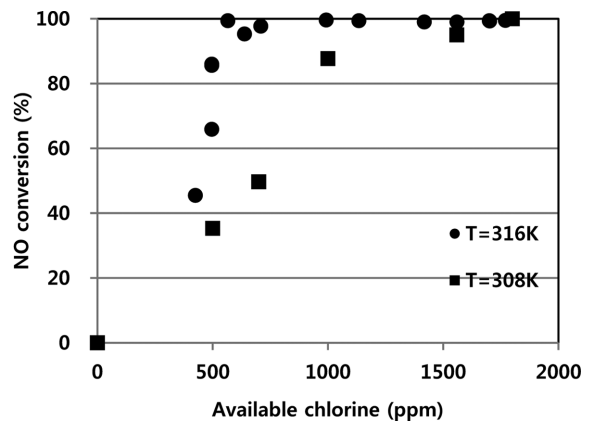


Fig. 3. Effect of available chlorine concentration on the NO oxidation.

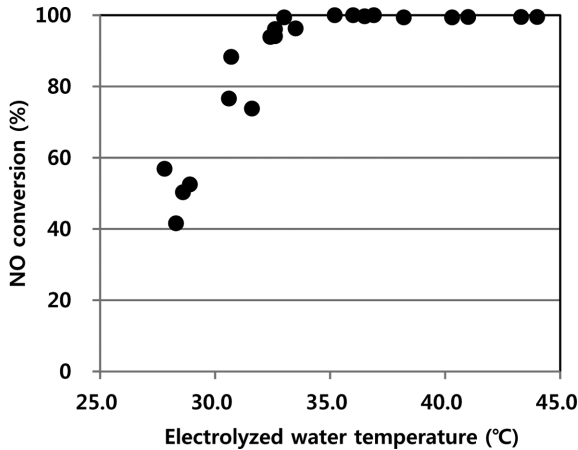
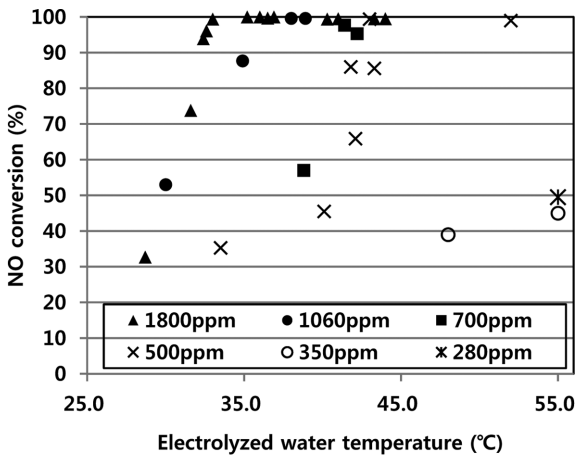
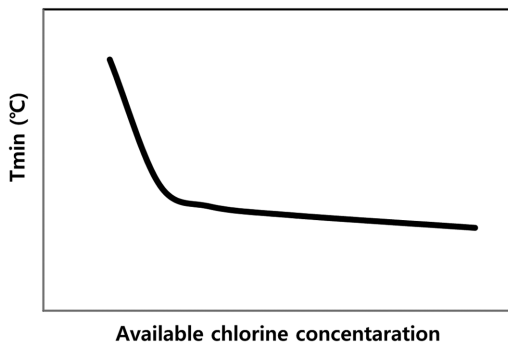


Fig. 4. Effect of electrolyzed water temperature on the NO oxidation (@available chlorine concentration 1,800 ppm).



(a)



(b)

Fig. 5. Relationship between available chlorine concentration(hereinafter called "ACC") and NO oxidation rate: (a) NO oxidation rate variation according to ACC and temperature (b) Relationship between T_{min} and ACC.

는 최소 60 kJ/mol의 활성화에너지가 필요한 것으로 알려져 있다. 또한 식[13]처럼 HOCl에 의한 NO 산화 반응도 기대해 볼 수 있다. OCl⁻ 이온과 HOCl은 pH에 따라 서로 다른 농도를 가지며 평형을 이루고 있는데, 본 연구가 진행된 pH 범위에서는 OCl⁻ 이온의 농도가 우세하다. pH 9에서 OCl⁻ 이온 대비 약 10%를 차지하는 HOCl은 NO와의 반응에서 식 (13)과 같이 HNO₂를 생성시키게 되는데, 해당

반응의 표준 엔탈피 변화는 약 33.4 kJ/mol로써 흡열반응에 해당한다[14].

특정 유효염소농도의 전해수가 NO 산화율 100% 수준에 도달하는 최저온도를 T_{min} 이라 정의내린 후, 280~1,800 ppm 범위의 유효염소농도를 갖는 전해수를 제조하여 온도에 따른 T_{min} 을 분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 전해수의 유효염소농도가 높을수록 T_{min} 은 낮아지는 경향을 나타내었으며, 500 ppm 이하에서는 T_{min} 이 급격히 증가한다는 것을 알게되었다. 이러한 결과는 향후 전해수를 이용한 습식 탈질 공정을 설계함에 있어 경제성과 제거효율을 동시에 확보할 수 있는 중요한 기준으로 작용할 것으로 판단된다. 전해수의 유효염소농도는 전기분해 시스템의 단가와 크기는 물론, 운전 시 소요되는 전력량과도 직결되기 때문이다. 따라서 기본적으로 단계에서부터 배가스와 전해수의 온도에 따라 액기비를 제어함으로써 유효염소농도를 낮추면서 NO 산화 효율을 극대화할 수 있는 최적의 반응 온도를 유지하는 것이 중요하다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 배가스 중에 포함된 질소산화물의 효과적인 제거를 위해 전해수를 이용한 습식흡수법을 제시하고, 그 핵심이 되는 해수 무격막식 전기분해와 NO 산화 반응의 물리화학적 특성을 알아보았다. 모의해수의 무격막식 전기분해를 통해 정전류/폐순환 조건에서의 pH와 유효염소농도 변화를 도출하였다. 또한 NO₂에 비해 상대적으로 용해도가 낮은 NO 성분이 NO₂로 산화되는 반응은 동일한 온도 조건일 때 전해수의 유효염소농도가 높을수록 촉진되는 경향을 나타내었다. 반대로 유효염소농도가 일정할 때, 전해수의 온도가 높아질수록 NO 산화율도 증가하는 것을 알 수 있었다. 즉, 같은 유효염소농도의 전해수를 사용하더라도 반응 온도를 일정 수준 이상으로 높게 유지시켜줄 수 있다면, 더 높은 효율을 기대할 수 있으며, 이러한 기초데이터를 바탕으로 실제 흡수공정 설계에 유용한 자료로 활용될 수 있을 것이라 판단된다.

참고문헌

1. Park, H. J., Lee, N. W., Choi, J. W. and Lim, W. S., "A Study on Removal of NO_x by Low Temperature Plasma," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **48**(4), 540-543(2010).
2. Mok, Y. S., Kang, H. C., Lee, H. W. and Nam, I. S., "Effect of Plasma Discharge on Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **41**(2), 256-263(2003).
3. Seo, P. W., Kim, S. S. and Hong, S. C., "A Study of the Increase in Selective Catalytic Reduction (SCR) Activity of the V/TiO₂ Catalyst Due to the Addition of Monoethanolamine (MEA)," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(4), 1220-1225(2010)
4. Rajanikanth, B. S. and Ravi, V., "Removal of NO_x from Diesel Engine Exhaust Using Pulsed Electric Discharge Coupled with a Catalytic Reactor," 12th Int. Symp. High Voltage Eng., Bangalore, India, 1283-1286(2001).
5. Mok, Y. S. and Nam, I., "Positive Pulsed Corona Discharge Process for Simultaneous Removal of SO₂ and NO_x from Iron-Ore Sintering Flue Gas," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **27**(4), 1188-1196 (1999).

6. Malpartida, I., Marie, O. and Bazin, P., "The NO/NO_x Ratio Effect on the NH₃-SCR Efficiency of a Commercial Automotive Fe-zeolite Catalyst Studied by Operando IR-MS;" *Appl. Catal. B: Environ.*, **113/114**, 52-60(2012).
7. Berdnikov, V. M. and Bazhin, N. M., "Oxidation-reduction Potentials of Certain Inorganic Radicals in Aqueous Solutions;" *Russ. J. Phys. Chem., Engl. Transl.*, **44**, 395-398(1970).
8. Zacharia, I. G. and Deen, W. M., "Diffusivity and Solubility of Nitric Oxide in Water and Saline;" *Ann. Biomed. Eng.*, **33**(2), 214-222(2005).
9. <http://www.tri-mer.com/pdf-files/nox-control-system.pdf>.
10. An, S. H. and Nishida, O., "New Application of Seawater and Electrolyzed Seawater in Air Pollution Control of Marine Diesel Engine;" *JSME International Journal. Series B, Fluids and Thermal Engineering*, **46**(1), 206-213(2003).
11. Snoeyink, V. L. and Jenkins, D., *Water Chemistry*, John Wiley & Sons, 388-393(1980).
12. Park, H. J., Lee, S. W., Ku M. G. and Lim, J. H., "Electrochemical Treatment of Dye Wastewater Using IrO₂/Ti Electrode;" *Appl. Chem.*, **14**(1), 37-40(2010).
13. Park, J. H. and Paik, S. H., "The Problems of Chemistry Teachers' and Pre-service Teachers' Conceptions in the Prediction of Electrolysis Products;" *Journal of the Korean Chemical Society*, **48**(5), 519-526(2004).
14. Ghibaudi, E., Barker, J. R. and Benson, S. W., "Reaction of NO with Hypochlorous Acid;" *Int. J. Chem. Kinet.*, **6**, 843-851(1979).