

해수 전기분해를 적용한 배연 탈질 기술에 관한 연구

김태우 · 김종화* · 송주영*[†]

STX종합기술원, *창원대학교 화공시스템공학과
(2012년 11월 8일 접수 ; 2012년 12월 12일 수정 ; 2012년 12월 24일 채택)

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

Tae-Woo Kim · Jong-Hwa Kim* · Ju-Yeong Song*[†]

STX Institute of Technology

Jungang-dong, Seongsan-gu, Changwon 642-854, Korea

[†]**Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University*

Sarim-dong, Uichang-gu, Changwon 641-733, Korea

(Received November 8, 2012 ; Revised December 12, 2012 ; Accepted December 24, 2012)

요약 : 본 연구에서는 무격막식 전기분해 처리된 해수를 산화제로하는 NO 산화반응의 특성에 대해 실험적으로 살펴보았다. 폐순환 정전류 전기분해 시스템을 통해 전해 시간이 길어질수록 전해수의 유효 염소농도와 온도, 염소산 이온의 비율이 증가함을 확인하였다. 전해수가 채워진 버블링 반응기에서 전해수의 유효염소농도와 온도에 비례하여 NO₂로 산화되는 NO의 양이 증가하였다. 또한 산화되어 생성된 NO₂는 전해수에 용해되어 HNO₃⁻ 이온으로 존재함을 확인하였다.

주제어 : 배연 탈질, 해수전기분해, 차아염소산나트륨, 유효염소, NO 산화.

Abstract : In this study, we investigated the characteristics of NO oxidation using un-divided electrolyzed seawater as oxidant. The concentration of available chlorine and the temperature of electrolyzed seawater are increased with electrolysis time in the closed-loop constant current electrolysis system. While NO gas flow through bubbling reactor which is filled with electrolyzed seawater, the oxidation rate of NO to NO₂ is increased with the concentration of available chlorine and the temperature. NO₂, generated by oxidation reaction, is dissolved in electrolyzed seawater and existed as HNO₃⁻ ion.

Keywords : De-NO_x, Seawater electrolysis, Sodium hypochlorite, Concentration of available chlorine, NO oxidation.

[†]교신저자 (E-mail : jusong@changwon.ac.kr)

1. 서론

화석연료의 연소 시 필연적으로 발생하는 질소산화물은 오존 등 광학 스모그를 발생시키고, 산성비와 호흡기 질환의 원인으로 지목되고 있다. 특히 희박연소, 압축착화 방식을 사용하는 디젤엔진의 경우 과잉으로 공급되는 공기 중 70% 이상을 차지하는 질소로 인해 다량의 열적 질소산화물(thermal NOx)을 발생시킨다[1]. 질소산화물의 효율적인 제거를 위한 방법으로 선택적 촉매환원법(SCR, selective catalytic reduction), 습식법, 플라즈마 방전 등의 다양한 기술이 개발되어 왔다[2-4]. 그 중 SCR이 가장 일반적인 고효율 NOx 처리공정으로 인식되어 오고 있으나, 현재 상용화되고 있는 SCR 촉매는 대부분 300~400°C 사이 고온에서 최적의 활성을 나타내고 있다[5-6]. 이러한 촉매의 저온 취약성은 배가스 온도가 250°C 이하인 박용 저속 대형 디젤엔진에 SCR을 적용하는데 큰 걸림돌이 된다. 일부 선행 연구에서 산화촉매나 플라즈마 방전을 이용하여 질소산화물 중 NO와 NO₂의 비율을 최적화함으로써 SCR 촉매의 저온 활성을 향상시키기 위한 노력을 하고 있으나, 근본적인 해결책을 제시하지는 못하는 실정이다[7].

본 연구에서는 해수 수급이 용이한 선박이나 발전소에 적용할 수 있는 습식흡수 탈질법을 제안하고, 소형 무격막식 전해조와 bubbling 반응기를 이용하여 실험적으로 그 가능성을 확인하는데 목적을 두고 있다. 일반적인 배가스 질소산화물은 NO 90~95%, NO₂ 5~10%로 구성되어 존재하는데, 물에 대한 용해도는 NO₂가 약 20배 높은 것으로 알려져 있다[8-9]. 따라서 습식흡수 탈질법의 메커니즘은 NO의 산화반응과 NO₂의 흡수반응으로 나눌 수 있다. Deshwal 등[10], Krzyzyska 등[11]은 NaClO₂ 수용액 또는 ClO₂ 수용액을 산화제로 하는 습식 탈질 공정을 제안하고 있으나, 산화제 생성 공정이 까다롭고 산성용액을 다루어야 한다는 점에서 실시간 산화제를 제조하여 처리해야 하는 선박 등의 적용처에 적합하지 못하다. 본 연구에서는 해수의 무격막식 전기분해를 통해 생성되는 전해수의 물성과 구성성분의 변화를 살펴보고, 어떤 파라미터가 NO 산화반응에 영향을 미치는지 살펴보았다.

2. 실험

2.1. 실험장치

NO 산화제 생성을 위한 해수 전기분해는 약 0.5L 무격막식 원통형 bi-polar 전해조(정격전류 20 A, 전류밀도 90 mA/cm², 0.5 kg Cl₂/day)를 사용하여 정전류 방식으로 진행하였고, Fig. 1과 같이 폐순환 시스템으로 구성하였다. 전해수의 pH와 온도, ORP(Oxidation and reduction potential)는 Thermo-scientific 사의 Electrochemistry meter와 electrode를 사용하여 실시간 모니터링 하였다. 전해조를 통과하여 생성된 전해수는 두 개의 bubbling 반응기에 채운 후 Fig. 2와 같이 설비를 구성하여 NO 산화 및 NO₂ 흡수 여부를 관찰하였다. Bubbling 반응기는 투명 아크릴로 제작되었으며, 체적은 각각 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. 반응기로 주입되는 가스는 N₂ balance의 NO 농도 800 ppm인 시험가스(이하 NO가스)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. 부식 문제를 고려하여 배관과 배관부속은 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 재질을 사용하였다.

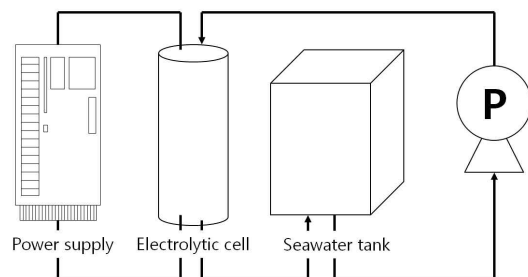


Fig. 1. Schematic diagram of electrolysis system.

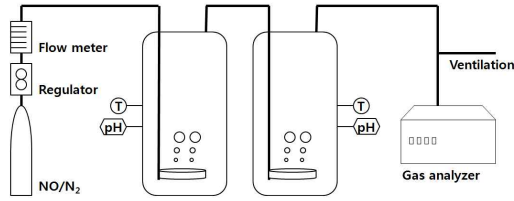


Fig. 2. Schematic diagram of bubbling test system.

2.2. 실험방법

실험에 사용된 해수는 미국 ASTM(American Society for Testing and Materials) D1141에 명시된 인조해수의 농도를 따라 제조하였으며, 그 조성은 Table 1과 같다. 전해조를 거쳐 생성된 전해수의 유효염소농도는 티오황산나트륨(Na₂S₂O₃) 적정법을 이용하여 측정하였다. 유효염소농도란 물 속에 존재하는 Cl₂, ClO⁻, ClO₂⁻, ClO₃⁻, HOCl 등의 농도를 의미하며, 티오황산나트륨 적정법을 통하여 Cl₂로 환산된 ppm 농도를 얻을 수 있다. Chen 등[12]에 따르면 본 실험에서 NO가스를 산화시키는 주 화학종은 차아염소산 이온(ClO⁻)과 차아염소산(HOCl)로 판단되며, 두 화학종은 pH 조건에 따라 Fig. 3과 같은 평형을 이루며 존재한다[13]. 반면 아염소산 이온(ClO₂⁻)는 일반적인 해수 전기분해 조건에서 생성되지 않는 것으로 알려져 있다[14]. 티오황산나트륨 적정 방법과 유효 염소 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) ml 기록
- 6) 아래 식을 따라 유효염소농도 계산
 유효염소농도(g Cl₂/L) = a x 1418 (1)

20 A 정전류 조건에서 시간에 따른 전해수의 유효염소농도, 온도, ORP, pH 변화를 살펴보았다. 또한 염소산 이온(ClO₃⁻) 농도는 한국환경수도연구원에 의뢰하여 이온 크로마토그래피를 사용하여 분석하였다. NO 산화율 및 NO₂ 흡수율은 bubbling 반응기 전후단의 각 가스농도를 측정하여 구하였으며, NO가스의 유량은 가스분석

기의 sampling 유량을 감안하여 분당 1.1 L를 유지하였다.

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

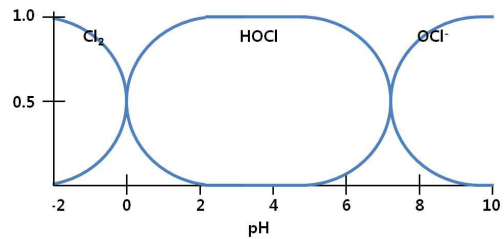


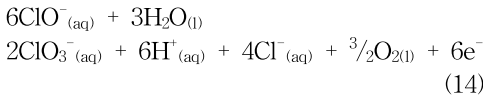
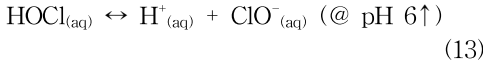
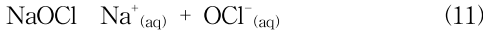
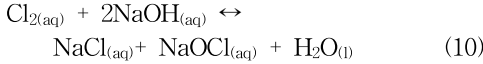
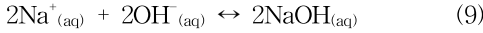
Fig. 3. Distribution diagram for chlorine species (25°C).

3. 결과 및 고찰

3.1. 모의해수 전기분해

무격막식 전해조 내에서의 전기화학적 반응은 아래와 같이 예상할 수 있다[14-16].

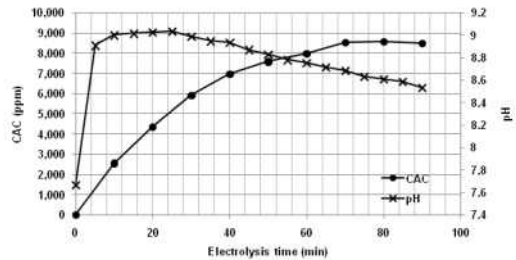
- 1) 음극(Cathode)에서의 예상 환원반응
 - Na⁺_(aq) + e⁻ Na (2)
 - 2H₂O_(l) + 2e⁻ 2OH⁻_(aq) + H_{2(g)} (3)
 - 2H⁺_(aq) + 2e⁻ H_{2(g)} (4)
- 2) 양극(Anode)에서의 예상 산화반응
 - 2H₂O_(l) O_{2(g)} + 4H⁺_(aq) + 4e⁻ (5)
 - 2Cl⁻_(aq) Cl_{2(g)} + 2e⁻ (6)
- 3) 전해액에서의 예상 반응
 - Cl_{2(g)} ↔ Cl_{2(aq)} (7)



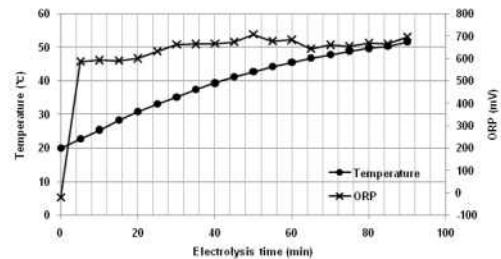
Cathode극에서는 음전압과 수소 이온 농도 등의 이유로 반응 (3)이 우세하며, Anode극에서는 산소 대비 과전압이 낮은 염소가스가 주로 발생하게 된다. 전해액에서의 반응은 생성된 염소가스가 용해되고, 물 또는 수산화나트륨과 반응하여 차아염소산과 차아염소산 이온이 생성된다. 두 화학종은 pH 환경에 따라 평형 관계를 유지하며 존재하는데, Fig. 4(a)에서 보는 바와 같이 전해수와 같은 pH 영역에서는 차아염소산 이온의 농도가 우세할 것으로 판단된다. 모의해수를 무격막식 전기분해 처리할 경우 얻을 수 있는 최대 유효염소농도는 8,000~9,000 ppm 수준이며, 전기분해 효율은 시간이 경과할수록 낮아지는 것을 알 수 있다. 이는 모의해수 내에 존재하는 염소 이온의 농도가 제한적이기 때문으로 예상할 수 있다. 전기분해 초기, 전해수의 pH는 9 이상으로 급격히 상승하였다가 차츰 감소하는 현상이 관찰되었다. 이는 염소 이온 농도가 감소함에 따라 Anode극 산소발생 반응(반응 5)이 촉진되거나 차아염소산 이온이 염소산 이온으로 산화(반응 14)되면서 수소 이온이 발생했기 때문이다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 전기분해가 진행됨에 따라 유효염소농도 중 염소산 이온의 비율이 증가하는 것을 알 수 있다. 염소 이온이 소모되면서 생성된 차아염소산 이온이 증가할수록 반응 (14)가 촉진되기 때문이며, 약 70분 이후 유효염소농도가 최고치에 달한 후에도 염소산 이온의 농도는 증가하였다. 염소산 이온이 NO 산화 반응 여부에 대해서는 문헌마다 상이한 의견을 제시하고 있다. Czarnetzki 등[14]에 따르면 염소산나트륨과 수산화나트륨(NaClO₃/NaOH)용액을 이용하여 NO 산화 및 흡수반응을 관찰하였고,

염소산나트륨의 농도에 비례하여 NO 흡수율이 증가하는 것을 확인하였다. 그러나 용액의 pH나 온도 조건에 대해서는 명시하고 있지 않다. 반대로 Lee 등[17]은 분말 형태의 아염소산나트륨(NaClO₂)를 이용한 고정층 반응기 실험에서 산화제인 아염소산나트륨이 350℃까지 가열할 경우 염소산나트륨으로 산화되며, 산화된 후에는 NO 산화에 어떠한 영향을 미치지 않는다고 발표하였다.



(a) Concentration of available chlorine (hereinafter called "CAC") and pH.



(b) Temperature and ORP.

Fig. 4. Un-divided electrolysis of artificial seawater.

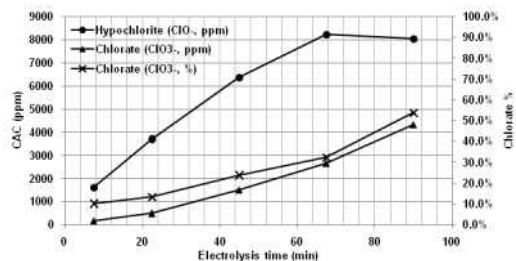
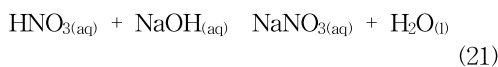
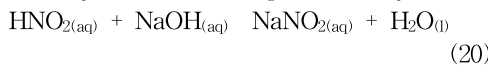
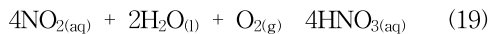
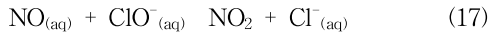
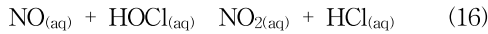


Fig. 5. The concentration of hypochlorite and chlorate.

3.2. NO가스 bubbling 실험

Bubbling 반응기 내에서의 산화·흡수반응은 아래와 같이 예상할 수 있다[12, 18].



Bubbling 반응기로 유입된 NO가스는 기액 접촉을 통해 NO₂로 산화되며, 동시에 질산(HNO₃) 또는 질산나트륨(NaNO₃) 등으로 흡수되어 존재하게 된다. 이러한 NOx 제거 메커니즘에서는 NO 산화반응이 율속 단계로 볼 수 있으며, 동일한 온도 조건 하에서 전해수의 유효염소농도가 NO 산화에 미치는 영향은 Fig. 6과 같이 정리할 수 있다. pH 9 내외 조건의 유효염소농도 2,000 ppm 이하 전해수에는 유효염소 중 90% 정도가 산화제인 차아염소산 이온이며, 산화제의 농도가 증가함에 따라 NO 산화율 역시 선형적으로 증가함을 확인하였다.

재현성 실험 과정에서 전해수의 온도가 NO 산화반응에 영향을 미치는 것으로 판단되어, 동일한 유효염소농도를 가지는 전해수의 온도를 달리하며 Bubbling 실험을 진행하였다. 그 결과 Fig. 7과 같이 전해수 온도가 증가함에 따라 NO 산화반응이 촉진되는 것을 확인할 수 있었는데, 이러한 현상은 열역학적인 관점에서 설명할 수 있다. 산화제인 차아염소산 이온은 극성을 띠기 때문에 물분자와 결합하여 쉽게 용매화될 수 있다[7]. 차아염소산 이온과 물분자 사이에 존재하는 결합 에너지는 물당 약 68kJ에 해당하며, NO 분자가 차아염소산 이온과 반응하기 위해서는 충분한 활성화 에너지가 요구되기 때문이다[19]. 이러한 온도와 산화율 간의 비례 관계는 향후 전해수를 이용한 배연 습식흡수 탈질법의 현장 적용 시 매우 중요한 설계 인자로 작용할 것으로 판단된다. 대형 저속 디젤엔진을 사용하는 선박의 경우 공간적인 제약이 후처리 설비 도입 시 중요한 장애 요인 중의 하나로 인식되고 있다. 흡수탑에 대한 물질 및 열수지 대한 계산과 최적화를 통해 낮은 유효염소농도에서 높은 탈질 효

율을 이끌어 낼 수 있다면 전기분해 설비의 크기와 전력 사용량을 크게 줄일 수 있을 것으로 기대할 수 있다.

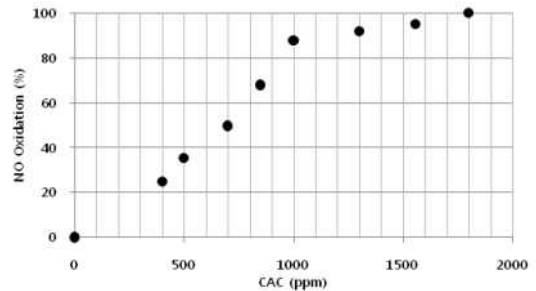


Fig. 6. Effect of the CAC on the NO oxidation (Electrolyzed water temperature = 35°C).

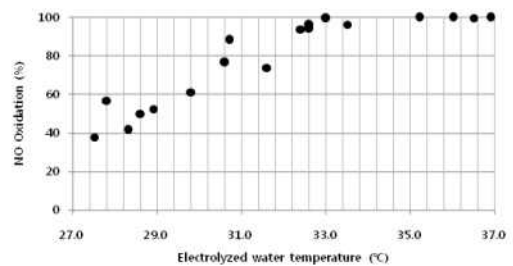
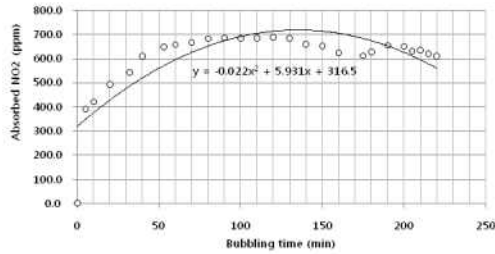
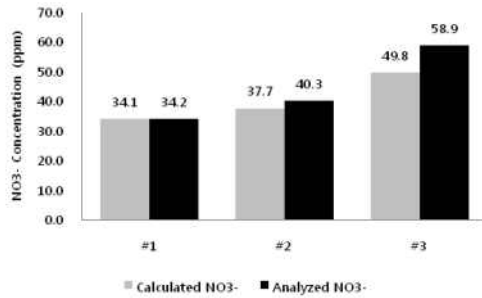


Fig. 7. Effect of the temperature on the NO oxidation (CAC = 1,800 ppm).

반응기 입구측 NO 농도와 출구측 NO/NO₂ 농도 모니터링을 통해 bubbling 시간 동안의 NO산화율 변화 뿐 만 아니라 흡수된 NO₂의 양을 추측할 수 있다. Fig. 8(a)과 같이 시간에 따른 NO₂ 흡수 그래프를 그리고, 흡수된 NO₂가 전량 질산 이온(NO₃⁻)로 전환되었다고 가정하여 이론적인 질산 이온 농도를 계산하였다. 이를 검증하기 위해 Bubbling이 완료된 시료를 채취한 후 이온 크로마토그래피를 이용하여 질산 이온 농도를 분석하였다. Fig. 8(b)와 같이 시료마다 계산값과 분석 결과 간 오차가 존재하기는 하나, 흡수된 NO₂의 대부분이 전해수 내에서 질산 이온의 형태로 고정화 된다는 것을 확인할 수 있었다.



(a) Plot of the absorbed NO₂ concentration.



(b) Comparison between calculated value and analyzed value

(#1 CAC = 1,560 ppm, #2 CAC = 1,840 ppm, #3 CAC = 2,800 ppm)

Fig. 8. Concentration of the nitrate ion in the reacted water.

4. 결론

배연 습식흡수 탈질 기술을 제안하기 위해 무격막식 전기분해와 Bubbling 실험을 통해 NO_x 제거 메커니즘을 확인해 보았다. NO_x 중 90% 이상을 차지하고 있는 NO는 산화제에 의해 상대적으로 용해도가 더 큰 NO₂로 산화된 후 전해수에 흡수되어 질산 이온의 형태로 고정화되었다. NO 산화제는 인위적으로 제조된 모의해수를 무격막식 전기분해하여 얻었으며, 전기분해 과정에서의 전해수 내 pH, ORP, 온도, 염소산 이온 농도 등을 모니터링 하였다. NO 산화반응은 전해수의 온도와 산화제 농도에 비례하여 촉진되는 것을 확인하였다. 이러한 NO 산화·흡수반응의 물리화학적 특성을 토대로 아직 규명되지 않는 인자들의 영향과 흡수탑에서의 기액 거동에 초점을 맞춘 후속연구를 진행하고자 한다.

참고문헌

1. C. W. Park, H. S. Kim, S. J. Woo and Y. R. Kim, Study on Emission Reduction with Injection Strategy and Exhaust-Gas Recirculation in Gasoline Direct Injection Engine *Transactions of the Korean society of mechanical engineers*, **36(3)**, 335 (2012).
2. H. J. Park, N. W. Lee, J. W. Choi and W. S. Lim, A Study on Removal of NO_x by Low Temperature Plasma, *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **48(4)**, 540 (2010).
3. Y. S. Mok, H. C. Kang, H. W. Lee, and I. S. Nam, Effect of Plasma Discharge on Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides, *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **41(2)**, 256(2003).
4. P. W. Seo, S. S. Kim, and S. C. Hong, 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 (2010).
5. S. K. Jeong and S. C. Hong, The Characteristic of Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides over Natural Manganese Ore with NH₃ at Low Temperature, *J. Korea Ind. Eng. Chem.*, **12(8)**, 841 (2001).
6. T. H. Kim, Y. M. Jo and Y. K. Park, Characterization of TiO₂ base Catalyst for De-NO_x, *J. of the Korean Oil Chemists' Soc.*, **28(4)**, 379(2011).
7. T. W. Kim, S. J. Choi, J. H. Kim and J. Y. Song, A Study on the NO_x Reduction of Flue Gas Using Un-divided Electrolysis of Seawater, *Korean Chem. Eng. Res.*, **50(5)**, 825(2012).
8. V. M. Berdnikov, and N. M. Bazhin, Oxidation-reduction Potentials of Certain Inorganic Radicals in Aqueous Solutions, *Russ. J. Phys. Chem., Engl. Transl.*, **44**, 395 (1970).

9. I. G. Zacharia, and W. M. Deen, Diffusivity and Solubility of Nitric Oxide in Water and Saline, *Ann. Biomed. Eng.*, **33(2)**, 214 (2005).
10. B. R. Deshwal, D. S. Jin, S. H. Lee, S. H. Moon, J. H. Jung and H. K Lee, Removal of NO from Flue Gas by Aqueous Chlorine-dioxide Scrubbing Solution in a Lab-scale Bubbling Reactor, *J. of Hazardous Materials*, **150**, 649(2008).
11. R. Krzyzyska, Y. Zhao and N. Hutson, Absorption of NO_x, SO₂, and Mercury in a Simulated Additive-enhanced Wet Flue Gas Desulphurization Scrubber, *J. of Environ. Stud.*, **19(6)**, 1255 (2010).
12. L. Chen, J. W. Lin and C. L. Yang, Oxidation and Absorption of Nitric Oxide in a Packed Tower with Sodium Hypochlorite Aqueous Solutions, *Environmental Progress*, **24(3)**, 279 (2005).
13. V. L. Snoeyink, D. Jenkins, "Water chemistry", p. 388, John Wiley & Sons(1980).
14. L. R. Czarnetzki and L. J. J. Janssen, Formation of Hypochlorite, Chlorate and Oxygen during NaCl Electrolysis from Alkaline Solution at an RuO₂/TiO₂ Anode, *Journal of Applied Electrochemistry*, **22**, 315(1992).
15. J. H. Park and S. H. Paik, 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 (2004).
16. H. J. Park, S. W. Lee, M. G. Ku and J. H. Lim, Electrochemical Treatment of Dye Wastewater Using IrO₂/Ti Electrode, *Applied Chemistry*, **14(1)**, 37 (2010).
17. K. M. Lee, Y. C. Byun, D. J. Koh and D. N. Shin, Characteristics of NO Oxidation Using NaClO₂, *Korean Chem. Eng. Res.*, **46(5)**, 988 (2008).
18. S. H. An, Air Pollution Protection Onboard by Seawater and Electrolyte, *J. of the Korean Society of Marine Engineering*, **30(1)**, 93 (2006).
19. E. Ghibaudi, J. R. Barker and S. W. Benson, Reaction of NO with Hypochlorous Acid, *International Journal of Chemical Kinetics*, **6**, 843(1979).