〈報文〉 HWAHAK KONGHAK Vol. 16 No. 4, August 1978, pp. 247—256
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

포름알데히드에 의한 질산의 분해

金 哲·金 俊 炯

韓國核燃料開發公團

(접수 1978. 6. 17)

Denitration of Nitric Acid by Formaldehyde

Chul Kim, Joon Hyung Kim

Korea Nuclear Fuel Development Institute, Dae Jeon 300, Korea

(Received June 17, 1978)

요 약

포름알데히드에 의한 脫窒酸은 질산염 용액의 질산함량을 낮추면서 질소산화물을 회수할 수 있으므로 다른 염을 첨가하지 않는 질산함유 폐액처리에 유용한 방법이다. 이 방법에 의한 탈질산은 반응이 급격히 일어나므로 응용목적으로 반응속도 보다는 반응당량을 예측하는 것이 더욱 효과적이다. 본 연구에서는 포름알데히드를 100°C에서 반회분식으로 반응시켜 질산농도 1.5~13 M에서의 脫窒酸比率, $\alpha=1.02+0.207\,C_{HNO_3}$를 구하였고 이 식을 사용하여 예측한 값은 연속식 반응에서 얻은 실험치와 100°C에서는 4%, 98°C에서는 7% 이내의 오차범위내에서 일치하였다. 또한 NO_2 가스를 질산에 흡수시킨 후 포름알데히드와 반응시킴으로써 유도기간을 줄일 수 있었다.

Abstract

The denitration of nitric acid with formaldehyde is an efficient method for decreasing and eliminating the nitric acid content in waste water along with recovery of nitrogen oxides leaving no added reagent behind. Due to rapid reaction rate the stoichiometric ratios of the reaction rather than reaction rates are needed for practical application. The reaction of formaldehyde with nitric acid has been studied at temp. 100°C in a semi-batch reactor and obtained an equation, $\alpha=1.02+0.207\,C_{HNO_3}$ to determine the denitration ratios which is effective over the nitric acid conc. of 1.5—13M. The relative errors between calculated values of ratios and the experimental data obtained for continuous reaction at temps 100°C and 98°C have been found less than 4% and 7% respectively. Also the absorption of NO_2 gas by nitric acid prior to deni-

tration has contributed to a substantial reduction of induction period of the reaction.

1. 서 론

포름알데히드의 환원작용에 의한 탈질산은 폐수에 새로운 염을 첨가시키지 않고 含窒酸廢水의 부피를 축소시킴과 동시에 질산을 회수해서 再使用할 수 있다는 잇점이 있으므로 일반적으로 농도 약 6 M의 질산을 함유하는 폐수의 처리방법으로서 매우 효과적이다. 포름알데히드와 질산의 반응에 대해서는 Healy[1-3], Evans[4], Forman[5] 및 Kumar[6] 등의 연구가 있으며 Healy에 의하면 이 반응은 질산의 농도에 따라서 다음과 같은 반응기구로 표시된다.

$$4HNO_3+CH_2O\longrightarrow 4NO_2+CO_2+3H_2O\cdots\cdots \quad (1)$$

질산농도 16~8M

$$4HNO_3+3CH_2O\longrightarrow 4NO+3CO_2+5H_2O\cdots \quad (2)$$

8~2M

$$2HNO_3+CH_2O\longrightarrow HCOOH+2NO_2+H_2O\cdots \quad (3)$$

<2M

식 (1)과 식 (2) 사이에는 다음과 같은 평형상태가 존재한다.[4]

$$NO+2HNO_3\rightleftarrows 3NO_2+H_2O\cdots\cdots \quad (4)$$

식 (1)과 식 (2)의 반응은 질산농도 범위에 따라 독립적으로 일어나지 않고 질산의 농도가 높으면 식 (1)에 의해 반응이 지배되나 질산의 농도가 낮아짐에 따라서 식 (2)의 반응이 점차로 우세하게 일어나는 현상을 보여준다.[3] 즉 탈질산비율이 질산의 농도에 따라서 크게 좌우된다. 또한 이 반응은 발열반응으로 순수한 질산에 포름알데히드를 가한 후 일정한 유도기간(Induction period) 후에 반응이 급격히 진행됨으로 질산과 포름알데히드가 반응초기에 직접 반응하지 않는다고 볼 수 있다. 유도기간이 경과한 후 질산용액내에 축적된 포름알데히드로 인한 급격한 반응으로 폭발의 위험성이 있어 주의가 필요하다. 이 반응은 질산이 직접 참여하지 않아 질산농도 자체가 반응의 속도 지배인자는 아니지만[8] 반응속도는 포름알데히드의 농도를 일정하게 할 경우 질산농도에 관해 3차 반응으로 보고되어 있다.[3] 그러나 질산농도가 1.5M 이상인 경우 반응속도는 매우 빨라서 잔존해 있는 포름알데히드의 농도는 무시할 수 있을 정도로 낮으며 실제의 반응은 포름알데히드의 유입속도에 크게 영향을 받으며, 질산농도에 따라서 탈질산비율이 달라지는 양상을 가지고 있다. 따라서 Kumar[6]은 반회분식으로 이 탈질산비율을 구하였으나 각 농도범위에 대해 따로 구했기 때문에 탈질산비율에 영향을 주는 초기에 생성되는 중간생성물의 영향을 받아서 반회분식 실험에 대해서도 4%의 오차를 가져왔으며 연속식 실험에는 적용할 수 없었다.

본 연구는 100°C에서 1.5~14M의 질산을 환원시킬 경우의 탈질산비율을 반회분식으로 구하였다. 90°C 이하에서는 유도기간이 상당히 길기 때문에 반응의 조업안전성이 좋지 않고 또 160°C 이상에서는 증기상의 포름알데히드와 NO_2가 반응함으로[7] 실제 이용되는 온도범위인 100°C를 택했다. 먼저 유도기간에 미치는 NO_2 가스, $NaNO_2$의 영향을 검토하여서 유도기간을 줄일 수 있었으며 반회분식 실험에서 구한 탈질산비율을 연속식 실험에 적용하였다.

2. 실 험

2.1 장 치

탈질산 실험에는 *Fig.* 1의 반회분식과 *Fig.* 2의 연속식 장치를 사용하였다. 반회분식 실험에서 NO_2 가스를 20분간 통과시켜 유도기간의 영향을 없앤 질산 300 m*l*을 3 Neck Round Bottom Flask(1*l*)에 넣고 물중탕(또는 Heating Mantle 사용) 상에서 가온시킨 후 포름알데히드를 일정한 유속으로 유입시켰다. Contact Thermometer로 반응온도를 일정하게 유지시키고 포름알데히드의 유입 중지 후에도 약 1시간 동안 항온을 유지하였다.

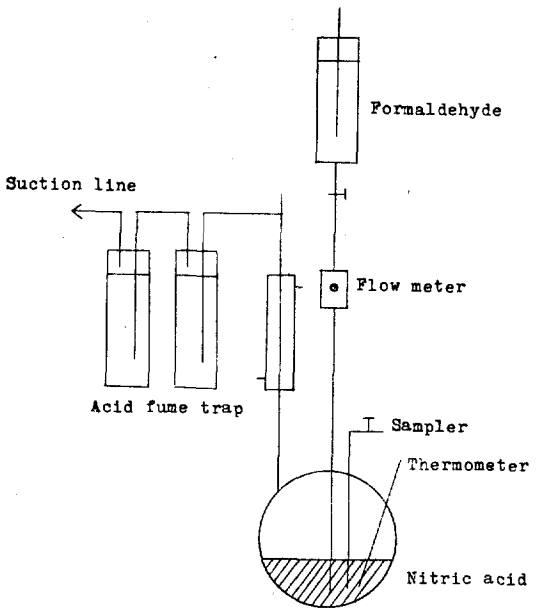


Fig. 1. Apparatus for Batch Reaction

방출되는 기체에 함유된 수증기와 질산은 Liebig 응축기로 환류되었다. 포름알데히드의 유입구는 질산액중에서 上方으로 開口되게 함으로써 유입도관 내부로 생성한 가스가 역유입 됨을 방지하였다. 교반의 영향은 온도계를 설치한 위치에 교반기를 장치하여 관찰하였다. 반응진행에 따른 용적의 변화는 별도로 원통형(외경 7cm, 높이 15cm)의 교반반응기를 사용하여 측정하였다.

유도기간은 시험관(내경 3cm, 높이 11cm)에서 각 농도의 질산 25 m*l*을 항온조로 가온시킨 후 주사기로 포름알데히드를 주입하고 반응을 관찰하여 측정하였으며 이때 가능한 한 교반이 되지 않도록 하였다.

연속식 반응에서는 flask에 약 6 M의 질산 200 m*l*을 가온시킨 후 질산과 포름알데히드를 동시에 유입시켰으며 약 15분 간격으로 시료를 분취하면서 정상상태에 도달할 때까지 반응을 계

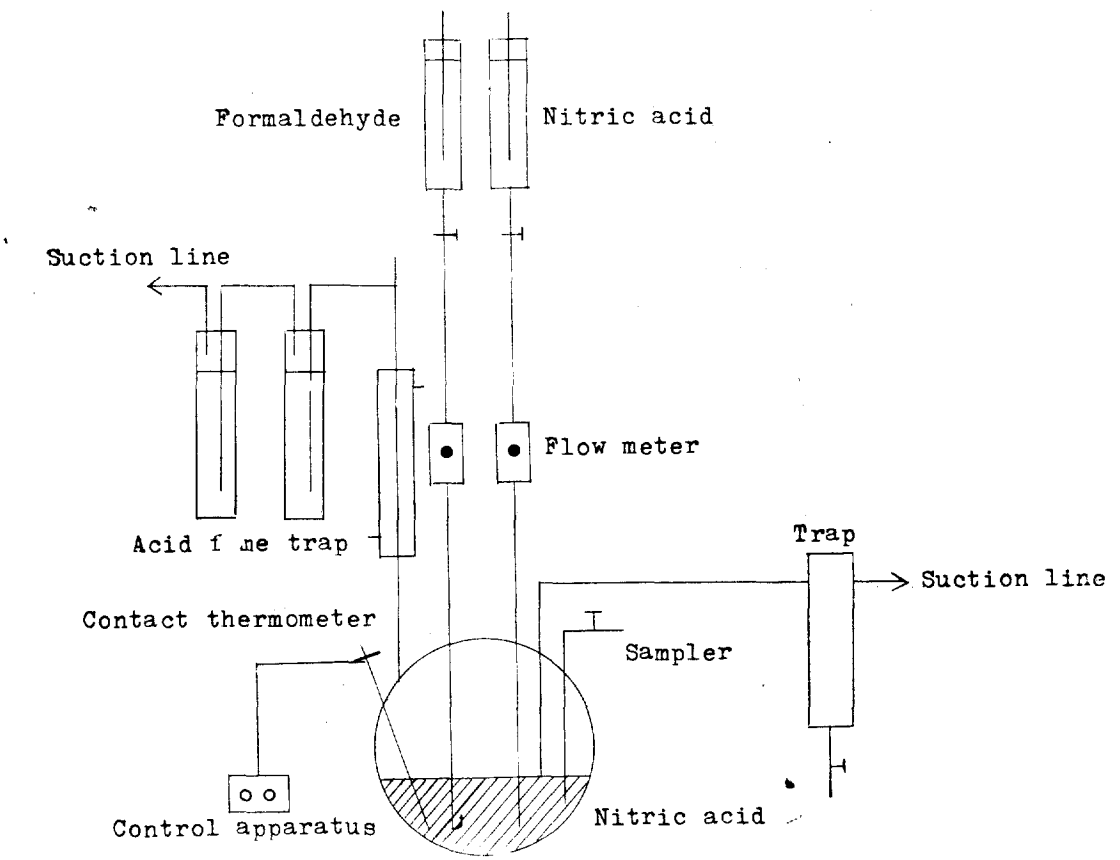


Fig. 2. Apparatus for Continuous R ction

속시킨다.

2.2 분 석

액체시료 중에는 질산, 포름알데히드, 개미산 등이 존재하고 있으므로 먼저 Thymolphthalein을 지시약으로 하여 전체산도를 가성소다로 적정하고 아황산나트륨을 첨가하여[9] 유리되는 가성소다를 염산으로 정량함으로써 포름알데히드의 농도를 측정하였다.

개미산의 농도는 시료를 가성소다로 중화시키고 탄산나트륨을 가하여 약알칼리성으로 만든 후 과량의 과망간산칼륨으로 개미산과 포름알데히드를 산화(약 30분간 방치)시킨 후 과량의 Mohr's salt를 가하고 다시 과망간산칼륨으로 역적정하여 포름알데히드의 산화에 사용된 양을 차감함으로써 계산되었다. 개미산에는 미량의 아질산이 포함되어 있으나 이의 분석을 별도로 하지는 않았다.

3. 결과 및 고찰

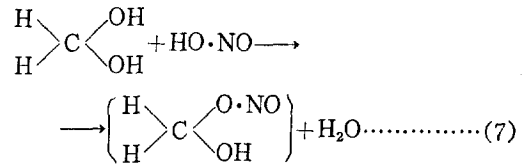
3.1 반응 기구

포름알데히드는 증기상에서는 주로 CH_2O로 존재하나 액상에서의 주성분은 一水和物인 메틸렌글리콜($CH_2(OH)_2$)이다.[3] 보통 일반형인 $H(CH_2O)_nOH$ 형태의 多水和物이 수용액에서 존재하나 온도가 높고 포름알데히드의 농도가 낮으면 주로 一水和物로 존재한다. 수용액의 Raman Spectra에 의하면 포름알데히드의 C=O기는 거의 없으며 따라서 질산과의 반응에서 메틸렌글리콜이 주로 작용할 것으로 보인다.[3]

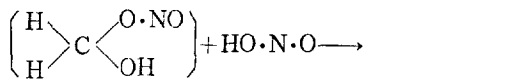
포름알데히드와 질산과의 반응은 초기 반응속도의 추이로 보아 연쇄반응의 가능성이 있음을 나타내며 아질산나트륨 또는 NO_2의 소량 첨가로 반응을 시작시킬 수 있는데 이는 Longstaff[8]가 개미산과 질산과의 반응에서 관찰한 바와 같이 질산이 속도지배단계에는 참여하지 아니하고 아질산(또는 NO^+, $H_2NO_2^+$)과 포름알데히드간의 반응생성물의 산화작용을 하는 것으로 가정할 수 있다. 가능한 반응기구는 다음과 같다.

$$HCHO+H_2O\longrightarrow H_2C(OH)_2 \quad \cdots\cdots(5)$$

$$2NO_2+H_2O\longrightarrow HNO_2+HNO_3 \quad \cdots\cdots(6)$$

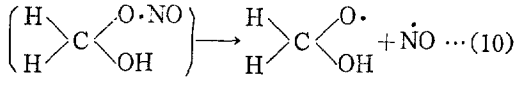


$$\longrightarrow \left[\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}O\cdot NO\\OH\end{matrix}\right]+H_2O \quad \cdots\cdots(7)$$



$$\longrightarrow 2HNO+CO_2+H_2O \quad \cdots\cdots(8)$$

$$HNO+HNO_3\longrightarrow 2HNO_2 \quad \cdots\cdots(9)$$



$$HNO_2+H_3O^+\longrightarrow H_2NO_2^++H_2O\longrightarrow$$

$$\longrightarrow NO^++2H_2O \quad \cdots\cdots(11)$$

$$H_2O+2NO+HNO_3\longrightarrow 3HNO_2 \quad \cdots\cdots(12)$$

포름알데히드와 아질산(또는 NO^+, $H_2NO_2^+$)의 반응에서 生成되는 H_2COOH Free Radical과 NO Free Radical에 의해 다시 아질산이 생성되는 연쇄반응이 일어나서 아질산의 농도가 증가하면 식 (8)에 의한 반응이 일어나기 시작한다. 이 반응에 의해서 아질산은 급격히 증가하는데 이 때 포름알데히드의 농도가 반응으로 감소하면 반응속도는 포름알데히드의 유입속도에 따라 좌우되며 아질산의 농도는 평형치에 도달하는 것으로 판단된다.

유도기간중에는 산화되는 포름알데히드 중간생성물의 농도가 증가되며 이에 이해 초기의 탈질산비율은 저하되게 되는데 이러한 영향을 없애기 위해서 반회분식 실험으로 탈질산비율을 구하였다. Healy[3]가 제안한 반응기구에는 CO_2가 발생되는 과정, 즉 식 (8)이 없으나 본 실험의 추이로 보아서 이러한 가정을 포함시켰다.

Longstaff는 6 M 질산까지는 아질산이 HNO_2로 존재하며 질산의 농도가 커지면 N_2O_3를 거쳐 점차로 N_2O_4로 전환되어 13~14M 질산에서 HNO_2는 없어진다고 결론짓고 질산과 개미산과의 반응이 산도의 증가에 의해 더욱 빠른 속도로 일어남으로 HNO_3 농도 2.5 M 이하에서는 아

Table 1. The Effect of $NaNO_2$ Concentration on Induction Period at Various Temperatures.
HNO_3 solution25m*l*+35% CH_2O 1m*l* Time, second

HNO_3 Conc.	1N			2N			3N			5N		
Temp. / $NaNO_2$ Conc.	80°C	90°C	97°C	80°C	90°C	97°C	80°C	90°C	97°C	80°C	90°C	97°C
13.8 g/*l*	16	6	4	9	9	3	7	5	0	5	3	0
6.9	37	11	11	20	14	8	14	6	4	11	5	3
1.38	300	87	33	75	33	26	38	14	11	17	9	4
0.69	360	144	40	90	42	30	52	20	13	16	10	6
0.14	—	150	84	200	60	47	73	40	18	25	6	8
0.07	—	—	—	263	89	61	82	32	19	30	—	7
0	—	—	—	760	400	150	390	200	100	150	50	30

질산이, 2.5M 이상에서는 NO^+ 와 $H_2NO_2^+$ 가 산화제의 역활을 한다고 결론지었다.[8]

결과적으로 유도기간은 초기의 아질산(또는 NO^+, $H_2NO_2^+$) 농도에 좌우된다고 생각된다. 본 연구에서는 아질산을 생성시키는 $NaNO_2$를 일정량 혼합한 질산으로 유도기간과 $NaNO_2$의 농도와의 관계를 알아보려고 하였으나 Autocatalytic 특성을 주는 아질산의 차후 생성이 복합적이어서 간략하게 나타낼 수는 없었다.

3.2 유도 기간

Fig. 3은 20분간 NO_2 가스를 통과시킨 각 농도의 질산과 $NaNO_2$ 0.69g/*l*를 첨가한 질산의 유도기간을 한 온도별로 나타낸 것으로 부가해서 처리하지 않은 질산의 경우도 함께 나타냈다.

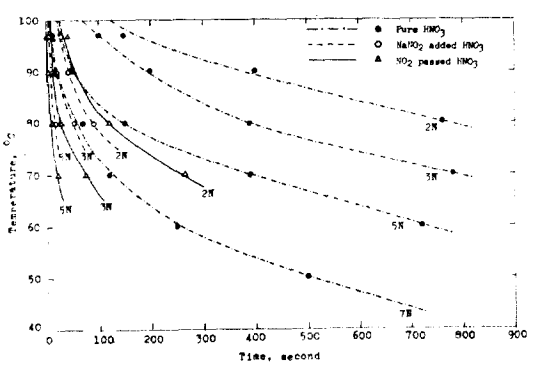


Fig. 3. The Comparison of Induction Period in CH_2O/HNO_3 Reaction, 25ml HNO_3 Solution+1ml 35% CH_2O

그 결과를 보면 NO_2나 $NaNO_2$의 첨가로 유도기간이 긴 2M 질산의 경우 90°C일 때 7분에서 1분 이내로 줄일 수 있었다.

유도기간은 저온에서 질산농도가 낮아짐에 따라 길어지며 포름알데히드의 주입방법에 의해서 상당히 영향을 받았다.

Table 1에 $NaNO_2$가 유도기간에 미치는 영향을 나타내었다. 유도기각은 $NaNO_2$의 첨가량 증가에 따라서 감소되며 또한 온도의 상승에 의해 지수함수 이상의 빠른 속도로 감소되었다.

3.3 반회분식

Fig. 4에는 반회분식 반응기에서 포름 알데히드(35%)의 주입유속 60m*l*/hr, 온도 98°C로 NO_2

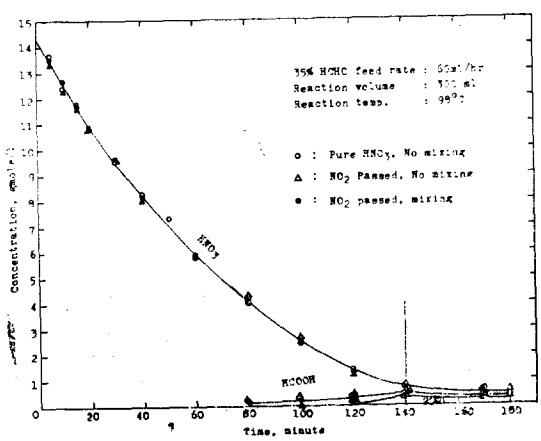


Fig. 4. Concentration-Time Curves of Denitration with Semi-Batch Precess.

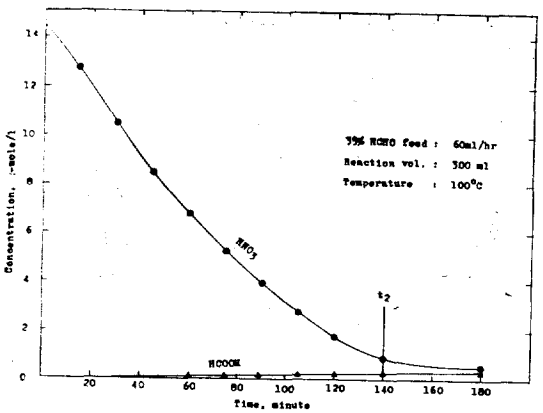


Fig. 5. Semi-Batch Reaction Concentration-Time Curve for HNO_3 and HCOOH.

가스를 20분간 통과시킨 질산용액의 탈질산과정을 도시하였다. t_2 (포름알데히드의 유입종료시)에서 질산의 농도는 약 0.6M 이었으며 교반에 의해서는 탈질산비율이 변하지 아니하였다.

Fig. 5는 시료분취량을 앞의 실험(초기 3m*l*, 후반 5m*l*) 보다 적게(초기 2m*l*, 후반 4m*l*) 취하면서 100°C에서 실험한 경우의 질산의 농도변화를 나타낸다. 반응중의 반응용적의 변화를 알기 위해 100°C의 14.4 M HNO_3 300 m*l*에 일정량의 포름알데히드(30m*l*, 45m*l*, 60m*l*, 90m*l*)를 60 m*l*/hr의 속도로 넣고 반응을 종결시킨 후 용적을 측정한 결과 각각 275m*l*, 273m*l*, 273m*l*, 280m*l*로 초기에 감소하였다가 증가하는데 이는 질산의 농도에 따른 용적의 변화와 같은 추이를 보이고 있다. 이렇게 측정된 용적을 반응용적으로 각주하고 농도곡선의 기울기 *Fig.* 5로 부터 계산된 탈질산비율과 Evans[4] 및 Kumar[6]의 값을 *Fig.* 6에 도시하였다.

본 실험의 결과가 Kumar의 값보다 큰 이유는 Kumar는 각 농도위에 대해 각각 구했기 때문에 반응초기에 산화되는 포름알데히드 중각생성물의 생성에 포름알데히드가 소모되어 탈질산비율이 낮아지는 초기효과가 개입되었기 때문이다. 본 실험은 연속적으로 감소되는 곡선의 기울기에서 탈질산비율을 구했기 때문에 이 초기효과를 배제시킬 수 있었다. 따라서 연속식에 적용시킬 때에는 본 실험의 결과가 더 잘 맞을 것으로 생각된다.

Evans의 값은 충전탑에서

$3NO_2+H_2O(g)=\!=\!=2HNO_3(g)+NO+9.280Kcal$

의 반응이 일어나고, 액상반응에서 생성되는 CO_2의 분압과 H_2O, HNO_3의 증기압 및 NO, N_2O_4, NO_2의 분압의 합이 대기압과 같다고 가정하여 이 반응의 평형상수와 NO_2, N_2O_4의 평형상수에서 NO, NO_2의 비율을 구해서 탈질산비율을 구한 것이다. 본 실험에서는 응축기를 사용하였으므로 충전탑내에 비해서 온도가 낮고 질산의 증기압이 낮아 상기식의 역반응이 진행되지 않아서 이 반응을 무시할 수 있고 따라서 이 식에 의한 탈질산비율보다는 낮아지게 되나 이 data는 탑의 온도를 반응기의 온도와 같게 하였을 때 평형에 의한 탈질산비율을 나타냄으로 이를 함께 도시하였다.

Fig. 1에서 포름알데히드의 물질수지는

$$\frac{dCH_2O}{d\theta}=Q_{CH_2O}+R_{CH_2O}$$ 이고

$$\frac{dCH_2O}{d\theta}=0$$ 이라고 가정한다.

여기서 Q_{CH_2O}와 R_{CH_2O}는 각각 포름알데히드의 단위반응용적당의 유입 및 반응속도이다.

응축기에서 환류되지 않고 나가는 질산을 무시하면,

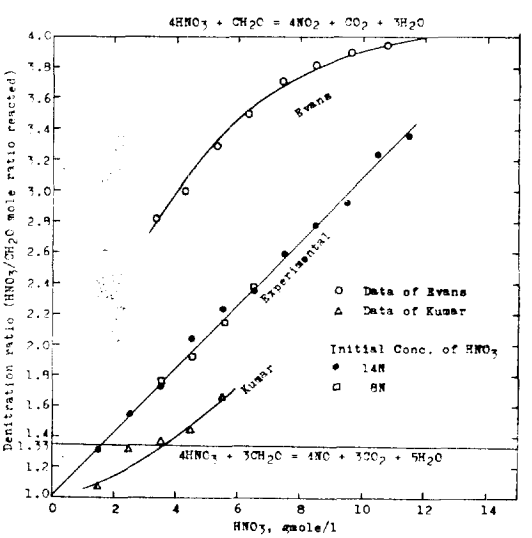


Fig. 6. The Comparison of Denitration Ratios.

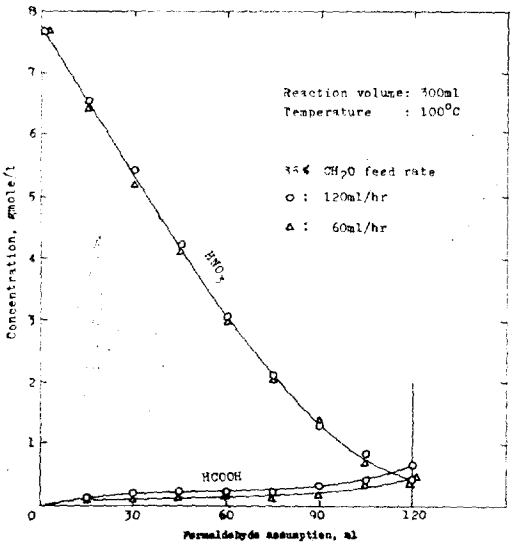


Fig. 7. Effect of Formaldehyde Feed Rate on Concentration-Time Curves.

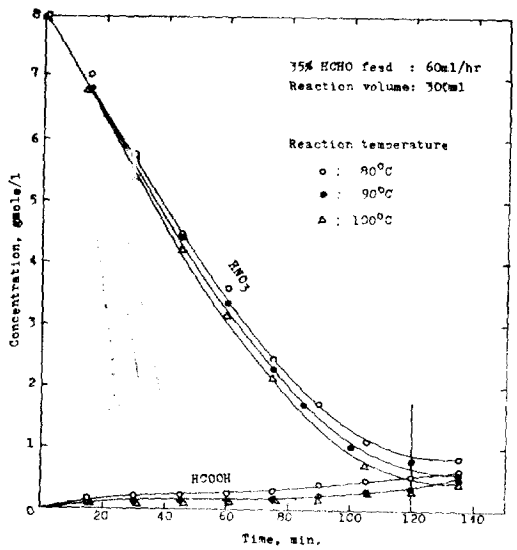


Fig. 8. Effect of Temperature on Concentration-Time Curves.

$-R_{HNO_3}=-\alpha R_{CH_2O}=\alpha Q_{CH_2O}$

본 실험에서 탈질산비율 α는 질산의 농도에 선형으로 비례하고(*Fig.* 6) 이 관계는 다음과 같다.

$$\alpha=1.02+0.207C_{HNO_3} \quad \cdots\cdots(13)$$

이 관계식은 반응온도 100°C와 질산의 농도 범위 $1.5M<C_{HNO_3}<13M$에서 유효하다.

Fig. 7은 100°C의 7.7M 질산에 대한 포름알데히드 유입속도가 탈질산비율에 미치는 영향을 나타내고 있으며 *Fig.* 8은 반응온도가 낮으면 탈질산비율이 떨어지는 경향을 보이고 있다.

질산농도가 1.5M으로 감소할때 까지 개미산의 농도와 질산의 농도는 100°C, $0.04\leq Q_{CH_2O}\leq 0.08$에서

$$C_{HCOOH}=(0.4\pm1)\ C_{HNO_3}^{0.63} \quad \cdots\cdots(14)$$

로 관찰되고 개미산의 농도는 질산의 농도가 낮아지면 증가하였다.

3.4 연 속 식

연속식 반응은 반응(*Fig.* 2)은 반응기내 질산의 초기농도와 유입질산의 농도를 같게하여(약 6M) 질산과 포름알데히드의 유입 비율에 변화를 주어 정상상태에서 약 2.5M에 도달하게 하였다. 반응온도는 100°C(Heating Mantle 사용)와 98°C(Water Bath 사용)로 질산유속은 4~5 ml/min로, 포름알데히드의 유속은 1~3 ml/min로 유지하였다. 방출가스를 Liebig 응축기로 환류시킨 경우와 방출시킨 경우의 2가지를 고찰하여 *Table* 2의 조작조건하에서 연속식 반응의 경향을 *Fig.* 9에 도시하였다.

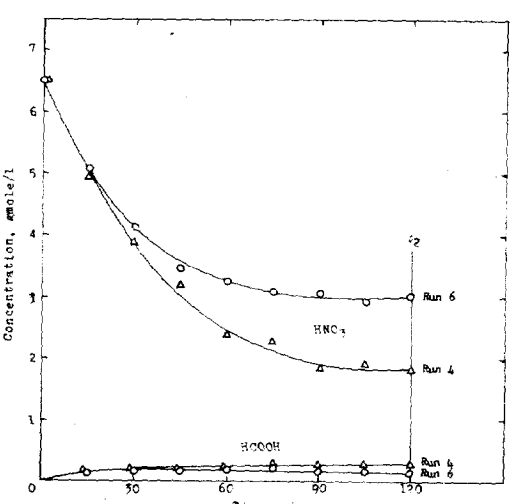


Fig. 9. The Typical Trend of Continuous Reaction.

Table 2. Operating Conditions for Continuous Reaction and the Results.

Run	Reaction temp.	HNO_3 Feed			HCHO Feed		
		Conc. g.mole/l	Rate		Conc. g.mole/l	Rate	
			ml/min	mole/min		ml/min	mole/min
1	98°C	6.32	4.93	0.0312	12	1	0.012
2	〃	6	9.4	0.0564	〃	2	0.024
3	〃	6.05	15.17	0.0918	〃	3	0.036
4	100°C	6.5	4	0.026	12.8	1	0.0128
5	〃	〃	5	0.0325	〃	1	0.0128
6	〃	〃	6	0.039	〃	1	0.0128
7	〃	6.05	10	0.0605	〃	2	0.0256

Table 2. Continued

Run	Dischange Conditions								Period for Steady state	Remarks reaction volume: 200ml
	Total acidity g.mole/l	Flow rate ml/min	HNO_3			HCOOH		HCHO		
			g.mole/l	g.mole/min	%	g.mole/l	%	g.mole/l		
1	2.95	5.22	2.65	0.01383	90	0.3	10	0.02	105min	No reflux Evaporated liquid (0.53ml/min, 8.52N)
2	2.55	9	2.2	0.0198	86.3	0.35	13.7	0.035	90 〃	〃 (1.2ml/min, 4.35N)
3	2.9	14.43	2.55	0.0368	88	0.35	12	0.03	75 〃	〃 (2.08ml/min, 3.35N)
4	2.1	4.22	1.85	0.0078	88	0.25	12	0.05	90 〃	Condenser reflux
5	2.65	5.33	2.42	0.01290	91.3	0.23	8.7	0.04	75 〃	〃
6	3.17	6	3	0.0180	95	0.17	5	0.01	75 〃	〃
7	3.07	6.55	2.8	0.01834	91	0.27	9	0.02	90 〃	No reflux Evaporated liquid (4ml/min)

반응용적을 200 ml로 일정하게 유지시키면서 반응물의 유입속도를 증가시킨 결과 정상상태에 도달하는 시각이 짧아졌으며(Run 1, 2, 3) 이는 이 범위에서 반응속도가 영향을 주지 않음을 나타낸다. 질산에 대한 포름알데히드의 유입비율이 크면 유출되는 질산의 농도가 낮아지며 탈질산비율은 낮아진다.

정상상태에서 응축기에서 환류되지 않고 나가는 질산을 무시하고 질산의 수지를 취해보면(미량의 포름알데히드가 유출되나 이도 무시함)

$$Q_{HNO_3} - W_{HNO_3} = \alpha Q_{CH_2O} \quad \cdots\cdots(15)$$

식 (15)에 Q_{HNO_3}, W_{HNO_3}, Q_{CH_2O}를 대입해서 구한 α의 실험치와 식 (13)으로 계산한 값을 비교하면(*Table* 3) 비교적 잘 일치하고 있다. 계산시 방출가스를 응축기로 환류시키지 아니하고 방출시킨 경우도 이를 응축기에 통과시켜 모여진 응축액에 함유된 질산의 대부분이 생성된 NO_2의 흡수에 의한 것이며, 반응기내 온도, 농도범위에서의 질산의 증기압이 낮아 방출되는 질산은 무시되었다.

Table 3. The Comparison of Denitration Ratios for Continuous Experiments.

	Calcurated	Experimental	Relative error	Water balance error
Run 1	1.57	1.46	7.0%	0.14%
Run 2	1.48	1.54	4.1%	3.8 %
Run 3	1.55	1.54	0.6%	2.5 %
Run 4	1.40	1.44	2.9%	3.8 %
Run 5	1.52	1.52	0 %	1.5 %
Run 6	1.64	1.65	0.6%	7.5 %
Run 7	1.60	1.65	3.1%	—

정상상태에서의 물수지를 응축기를 통해 증기상으로 유출되는 수증기를 무시하고 계산한 경우와 실제와를 비교하여 본 바 예상치와 실측치는 8% 내로 접근하였다(*Table* 3), 참고로 물수지 계산을 다음에 예로 든다(Run 1).

유입수 :

유입 질산(유속 4.93m*l*/min, 33.344wt%, ρ=1.1986)

$$4.93\times1.1986\times0.66656\times\frac{1}{18.016}$$
$$=0.2186\text{mole/min}$$

유입 포름알데히드(유속 1m*l*/min, 35cot%, ρ=1.08)

$$1\times1.08\times0.65\times\frac{1}{18.016}=0.03896\text{mole/min}$$

생성되는 물, α=1.57(식 (13)에서)

$$1.08\times0.35\times\frac{1}{30.03}\times\left(\frac{\alpha}{2}+1\right)$$
$$=0.02247\text{mole/min}$$ 계 0.280mole/min

유출수 :

유출 질산(유속 5.08m*l*/min, 15.39cot%, ρ=108488)

$$5.08\times1.08488\times0.8461\times\frac{1}{18.016}=0.2588$$

증발된 액중의 물(유속 0.533m*l*/min, 함수량 57,368cot%, ρ=1.232)

$$0.533\times1.232\times0.57368\times\frac{1}{18.016}=0.0208$$

계 0.2796m*l*/min

물수지 오차 :

$$\frac{0.280-0.2796}{0.280}=0.0014 \quad \therefore\ 0.14\%$$

4. 결 론

본 연구로 다음과 같은 결론을 맺을 수 있다.

1. 포름알데히드를 질산 1*l* 당 0.04~0.08m*l*/min로 유입시에 질산농도 1.5~13 M 범위에서, 반응온도가 100°C일 때 반응속도가 빨라 포름알데히드의 농도를 무시할 수 있으며 가스의 발생이 충분한 교반효과를 줌으로 기계적인 교반이 탈질산비율에 영향을 미치지 아니한다.

2. 반회분식 실험에서 질산농도 1.5~13 M, 100°C일 때 탈질산비율 α를 다음 실험식으로 표시할 수 있으며 이 값은 같은 온도와 실제 폐수의 질산농도 범위에서 연속식 반응의 실험치와 4% 이내의 오차범위내에서 일치한다.

$$\alpha=1.02+0.207\,C_{HNO_3}$$

또 연속식 반응에서 CH_2O 1mole이 파괴되는 경우 물이 $\left(\frac{\alpha}{2}+1\right)$mole 생성된다고 가정하고 응축기에서 응축되지 않고 나가는 물의 양을 무시할 경우 물수지는 상대오차 8% 이내로 예측됨으로 물수지계산에서 윗식이 실제 응용될 수 있음을 보여준다.

3. 2의 결과로 보아 식 (8)에 의한 자동촉매 반응 과정이 탈질산반응 기구에 포함되어야 한다.

Nomenclature

- Q_i Molar feed rate of component i, mole/min·*l*(reaction volume)
- R_i Reaction rate of component i, mole formed/min·*l*(reaction volume)
- C_i Concentration of component i, mole/*l*
- W_i Molar product rate of component i, mole/min·*l*(reaction volume)
- θ time, min.
- t_2 time when feed stopped
- α denitration ratio, HNO_3/HCHO mole ratio reacted

참 고 문 헌

1) T.V. Healy and B.L. Ford, "The destruction of nitric acid by formaldehyde, part Ⅰ", A.E.R.E. C/R (1954), 1339.
2) T.V. Healy and B.L. Davis, "The destruction of nitric acid by formaldehyde, parts Ⅱ, Ⅲ, & Ⅳ", A.E.R.E. C/R (1956), 1739.
3) T.V. Healy, "The reaction of nitric acid with formaldehyde and with formic acid and its application to the removal of nitric acid from mixtures", *J. Appl. Chem.*, **8** (1958), 553-561.
4) T.F. Evans, "The pilot plant denitration of Purex wastes with formaldehyde", U.S. At. Energy Comm. HW-58587 (1959).
5) R.C. Forsman and G.C. Oberg, "Formaldehyde treatment of Purex radioactive wastes", U.S. At. Energy Comm. HW-79622 (1963).
6) S.V. Kumar, M.N. Nadkarni, P.C. Mayankutty, N.S. Pillai and S.S. Shinde, "De nitration of nitric acid in Purex process streams by formaldehyde treatment", B. A.R.C. (1974), 781.
7) F.H. Polland and R.M.H. Wyatt, "Reactions between formaldehyde and nitrogen dioxide", *Trans. Faraday Soc.*, **45** (1949), 760-770.
8) Jean V.L. Longstaff and K. Singer, "The kinetics of oxidation by nitrous acid and nitric acid", *J. Chem. Soc.*, (1954), 2604-2617.
9) John Michell, Jr., etc, "Organic Analysis Vol. 1", Interscience (1953), 260-263.
10) A.S. Molotkova and V. K. Zolotukhin, "Permanganate method of determination of formaldehyde and formic acid", *Zavodskaya Lab.*, **15**(1949), 1284-6.