

## 수용액에서의 질소산화물 흡수

### II. 다공판탑에서 $\text{NO}_x$ 흡수에 의거 생성되는 $\text{HNO}_3$ 와 $\text{HNO}_2$ 농도

김병태 · 이후근 · 전관식 · 이건재 \* · 박현수

한국에너지연구소

\* 한국과학기술원

(1986년 10월 4일 접수, 1987년 2월 24일 채택)

## $\text{NO}_x$ Absorption into Aqueous Solutions

### II. $\text{HNO}_3$ and $\text{HNO}_2$ Concentration produced by $\text{NO}_x$ Absorption for a Sieve Tray Column

B.T. Kim, H.K. Lee, K.S. Chun, K.J. Lee\* and H.S. Park

Korea Advanced Energy Research Institute

\*Korea Advanced Institute of Science and Technology

(Received 4 October 1986; accepted 24 February 1987)

## 요약

다공판탑에서 물에 의한 질소산화물의 흡수결과 생성되는 액상의  $\text{HNO}_3$ 와  $\text{HNO}_2$  농도를 측정·분석하였다.  $\text{NO}_x$  흡수가 기상의  $\text{N}_2\text{O}_4$  농도에 지배된다고 가정한 제 1보와는 달리 기상의  $\text{N}_2\text{O}_4$  뿐 아니라  $\text{N}_2\text{O}_3$ 의 농도가  $\text{NO}_x$  흡수를 지배한다고 가정하여 전개한 흡수모델로 부터 얻은 이론값과 실험치를 비교한 결과 비교적 잘 일치하는 경향을 나타내었으며,  $\text{HNO}_2$ 는 농도가 높을수록 급격히 분해하는 경향을 나타내었다.

**Abstract**—The concentrations of  $\text{HNO}_3$  and  $\text{HNO}_2$  in liquid phase produced from the absorption of  $\text{NO}_x$  into water in a sieve tray column were measured and analyzed.

The mathematical model in the Part II of this study was developed in the assumption that the absorption of  $\text{NO}_x$  would be governed by the concentration of gaseous  $\text{N}_2\text{O}_3$  as well as the concentration of gaseous  $\text{N}_2\text{O}_4$ , but in the Part I, the concentration of gaseous  $\text{N}_2\text{O}_4$  had been considered as the only active parameter in the absorption process of  $\text{NO}_x$ .

With the comparison between the theoretical values from this mathematical model and experimentals, they were in good agreement and  $\text{HNO}_2$  tended to be dissociated rapidly at the higher concentration of  $\text{HNO}_2$ .

## 1. 서 론

존재한다[1, 2].

기상에서  $\text{NO}_x$ 는  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ 와  $\text{N}_2\text{O}_5$ 로 존재하고 상온에서  $\text{NO}_2$ 와  $\text{N}_2\text{O}_4$ 는 기상평형 상태로 존재하며  $\text{NO}$ 와  $\text{NO}_2$ 도  $\text{N}_2\text{O}_3$ 와 함께 평형상태로

제 1보(“다공판탑의 흡수효율”)에서는 다공판탑에서 물에 의해  $\text{NO}_x$ 를 흡수할 경우 질소산화물의 농도, 기체유량, 액체유량, 다공판의 기공율 및 다공판탑의 단수를 변화시키면서 흡수실험을 수행하여  $\text{NO}_x$  흡수

**Table 1. Oxidation of NO in air.**

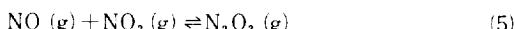
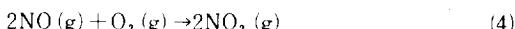
NO conc. in air (PPM)	Time for half NO to be oxidized to NO <sub>x</sub> (min)
20,000	0.175
10,000	0.35
1,000	3.5
100	35
10	350 (5.84 hr)
1	3500 (58.4 hr)

효율을 측정하였는데, 흡수계산 모델을 전개할 때 다공판탑에서 기상에 존재하는 질소산화물은 NO, NO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>만 고려하여 물에 의한 질소화합물의 흡수효율을 계산하였다[3]. 그러나 본 논문에서는 기상에 존재하는 질소산화물의 성분이 NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 뿐만 아니라 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>까지 고려하여 흡수효율과 질소산화물의 흡수 후 액상으로 생성되는 산농도를 계산하여 실험결과와 비교·분석 하였다.

Carberry[4]와 Andrew 및 Hanson[5] 등은 NO<sub>x</sub> 가 물에 흡수되는 기구중에 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 흡수를 고려하지 않고 NO의 산화반응이 NO<sub>x</sub> 흡수에 율속과정이라고 하였다. 그러나 Table 1에서 보는 바와 같이, NO의 농도가 낮을 경우 NO의 산화반응은 상당히 느린[6] 반면에, NO가 NO<sub>2</sub>와 반응하여 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 되는 반응은 상당히 빠르므로[7] N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 뿐 아니라 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>도 NO<sub>x</sub> 흡수를 지배한다는 Sherwood 흡수반응기구에 의하여 NO<sub>x</sub> 흡수가 진행된다고 가정하여 다공판탑에서 물에 의한 NO<sub>x</sub> 흡수효율과 흡수 후 액상으로 생성되는 HNO<sub>3</sub>와 HNO<sub>2</sub> 농도를 예측할 수 있는 수학적 모델을 전개하였다.

## 2. NO<sub>x</sub> 흡수반응기구

Sherwood는 물에 의한 흡수기구가 다음과 같은 평형과 반응에 의해서 표시된다고 하였다[8].



제 1보[3]에서는 상기 반응식중 식(5)와 (6)의 반응을 무시하였으나, 상기 반응식에 의하면 NO<sub>x</sub> 흡수는

N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 가수분해 반응에도 지배되는 것을 알 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 Sherwood의 흡수기구와 같이 NO<sub>x</sub> 흡수반응은 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의해 지배된다고 가정하였다.

### 2-1. 분압의 계산

흡수에 관계되는 NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>로 존재하는 NO<sub>x</sub>를 Chemical NO<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub><sup>\*</sup>)와 Chemical NO(NO<sup>\*</sup>)의 분압으로 표시하면 제 1보[3]와는 달리 다음과 같다.

$$P_{\text{NO}_x} = P_{\text{NO}_2^*} + P_{\text{NO}^*} \quad (7)$$

제 1보[3]에서는 P<sub>NO<sub>2</sub><sup>\*</sup></sub> 가 P<sub>NO<sub>2</sub></sub> 와 2P<sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub>의 합으로 되어 있으나 여기서는 P<sub>NO<sub>2</sub><sup>\*</sup></sub>와 P<sub>NO<sup>\*</sup></sub>는 다음과 같이 정의된다.

$$P_{\text{NO}_2^*} = P_{\text{NO}_2} + 2P_{\text{N}_2\text{O}_4} + P_{\text{N}_2\text{O}_3} \quad (8)$$

$$P_{\text{NO}^*} = P_{\text{NO}} + P_{\text{N}_2\text{O}_3} \quad (9)$$

상기식에 사용된 P<sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub>와 P<sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>를 평형관계식으로 표시하면 다음과 같다.

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = K_1 P_{\text{NO}_2}^2 \quad (10)$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_3} = K_5 P_{\text{NO}} P_{\text{NO}_2} \quad (11)$$

여기서 K<sub>1</sub>과 K<sub>5</sub>의 값을 온도의 함수로서 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$K_1 = 0.707 \times 10^{-9} \exp\left(\frac{6866}{T}\right) \quad (12)$$

$$K_5 = 66.15 \times 10^{-9} \exp\left(\frac{4750}{T}\right) \quad (13)$$

P<sub>NO<sub>2</sub><sup>\*</sup></sub>와 P<sub>NO<sup>\*</sup></sub>의 차를 P<sub>M</sub>이라 하고 P<sub>NO<sub>x</sub></sub>에 대해서 (8), (9), (10), (11) 식을 적용하면 미지수 P<sub>NO</sub>와 P<sub>NO<sub>2</sub></sub>로 된 다음과 같은 연립 비선형식이 된다.

$$P_{\text{NO}_x} = P_{\text{NO}} + P_{\text{NO}_2} + 2K_1 P_{\text{NO}_2}^2 + 2K_5 P_{\text{NO}} P_{\text{NO}_2} \quad (14)$$

$$P_M = P_{\text{NO}_2} + 2K_1 P_{\text{NO}_2}^2 - P_{\text{NO}} \quad (15)$$

P<sub>NO<sub>x</sub></sub>와 P<sub>M</sub>은 P<sub>NO<sub>2</sub><sup>\*</sup></sub>와 P<sub>NO<sup>\*</sup></sub>로부터 계산될 수 있는 값으로서 식(14)와 (15)를 Newton Raphson 방법에 의해서 P<sub>NO</sub>와 P<sub>NO<sub>2</sub></sub> 값을 구하여 식(10)과 (11)에 대입하면 P<sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub>와 P<sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> 값이 결정된다.

### 2-2. 흡수속도

물에 의해 기상에 존재하는 NO<sub>2</sub><sup>\*</sup>와 NO<sup>\*</sup>의 흡수속도는 제 1보[3]와 달리 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 고려하였기 때문에 다음과 같이 표시할 수 있다[10].

$$\bar{R}_{\text{NO}_2^*} = \bar{R}_{\text{NO}_2} + 2\bar{R}_{\text{N}_2\text{O}_4} + \bar{R}_{\text{N}_2\text{O}_3} \quad (16)$$

$$\bar{R}_{\text{NO}^*} = \bar{R}_{\text{NO}} + \bar{R}_{\text{N}_2\text{O}_3} \quad (17)$$

따라서  $\text{NO}_x$ 의 총괄 흡수속도는 다음과 같이 표현된다.

$$\bar{R}_{\text{NO}_x} = \bar{R}_{\text{NO}_2^*} + \bar{R}_{\text{NO}}^* \quad (18)$$

질소산화물 중 용해도는  $\text{N}_2\text{O}_4$ 와  $\text{N}_2\text{O}_3$ 가  $\text{NO}_2$ 에 비하여 대단히 커서 물에 흡수되는 주성분은  $\text{N}_2\text{O}_4$ 와  $\text{N}_2\text{O}_3$ 이므로  $\text{NO}_2$ 와 NO가 흡수되는 것은 무시할 수 있으며 기체흡수에 penetration 이론이 적용되고 물질 전달의 저항이 액막에 존재한다고 가정하면 식(16)과 (17)은 다음과 같이 표시된다[2, 10].

$$\bar{R}_{\text{NO}_2^*} = 2 \left( \frac{\sqrt{DK}}{H} \right)_{\text{N}_2\text{O}_4} P_{\text{N}_2\text{O}_4} + \left( \frac{\sqrt{DK}}{H} \right)_{\text{N}_2\text{O}_3} P_{\text{N}_2\text{O}_3} \quad (19)$$

$$\bar{R}_{\text{NO}}^* = \left( \frac{\sqrt{DK}}{H} \right)_{\text{N}_2\text{O}_3} P_{\text{N}_2\text{O}_3} \quad (20)$$

여기서 본 실험에 사용된  $\left( \frac{\sqrt{DK}}{H} \right)_{\text{N}_2\text{O}_4}$  값은 Dekker 등의 실험결과에서 얻은  $7.7 \times 10^{-4} \text{ kg mole/atm.m.sec}$ 이고,  $\left( \frac{\sqrt{DK}}{H} \right)_{\text{N}_2\text{O}_3}$  값은 Correaueau에 의해 제시된  $1.59 \times 10^{-3} \text{ kg mole/atm.m.sec}$ 이다[12].

### 2-3. 흡수반응

$\text{NO}_x$ 의 가수분해 반응은 포말의 기액접촉면에서 일어나고 흡수속도가 기액접촉면에 비례한다. 다공판탑의 포말(froth)에서  $\text{NO}_x$  흡수반응시 다음과 같은 가정이 적용된다고 하자.

- (1) 다공판탑의 포말은 잘 혼합되며
- (2) 탑내의 기체는 이상기체이며 역혼합은 없고
- (3) 등온 과정이다.

제 1보[3]와는 달리  $\text{NO}_2^*$  외에  $\text{NO}^*$ 을 고려하여 흡수반응을 전개하면 정상상태에서 포말의 단위 부피당  $\text{NO}_2^*$ 과  $\text{NO}^*$ 의 흡수반응에 따라 다공판탑의 포말을 떠나는  $\text{NO}_2^*$ 과  $\text{NO}^*$ 의 분압은 다음 식들과 같이 표시된다.

$$P_{\text{NO}_2^*, i, out} = P_{\text{NO}_2^*, i, in} - \frac{\bar{R}_{\text{NO}_2^*} a RT V_{froth}}{G} \quad (21)$$

$$P_{\text{NO}^*, i, out} = P_{\text{NO}^*, i, in} - \frac{\bar{R}_{\text{NO}}^* a RT V_{froth}}{G} \quad (22)$$

여기서 첨자  $i$ 는 다공판탑의 단수를 말하며,  $in$ 은 포말로 들어오는 상태를 나타내고  $out$ 은 포말을 떠나는 상태를 나타낸다. 또  $a$ 는 기액접촉면 적으로서 Kochetov[13]가 제시한 값을 사용하였다. 또한  $\text{NO}_x$ 가 흡수되어 포말에서 생성되는  $\text{HNO}_3$ 와  $\text{HNO}_2$  농도는 흡수반응기구에 의해서 다음과 같이 표현된다.

$$C_{\text{HNO}_3, i, out} = C_{\text{HNO}_3, i, in} + \bar{R}_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot \frac{a V_{froth}}{L} \quad (23)$$

$$C_{\text{HNO}_2, i, out} = C_{\text{HNO}_2, i, in} + (\bar{R}_{\text{N}_2\text{O}_4} + \bar{R}_{\text{N}_2\text{O}_3}) \frac{a V_{froth}}{L} \quad (24)$$

### 2-4. $\text{HNO}_2$ 분해반응

다공판탑의 포밀에서  $\text{N}_2\text{O}_4$ 와  $\text{N}_2\text{O}_3$ 의 가수분해반응에 의해서 생성된  $\text{HNO}_2$ 는 다음과 같은 가정하에서 식(3)과 같이 다공판탑의 포밀에서 분해된다. (1) 포밀은 잘 혼합되고, (2) 기체는 이상기체이며, (3) 액체의 유량변화는 거의 없고, (4) 질산농도는 일정하다.  $\text{HNO}_2$  분해반응은 비교적 빠른 분해반응이고 평형상수는 다음과 같이 표현된다.

$$K = \frac{[C_H^*][C_{\text{NO}_3^-}]P_{\text{NO}}^2}{[C_{\text{HNO}_2}]^3} \quad (25)$$

Abel과 Schmid[14]에 의해 측정된  $K_3$  값은 다음 식으로 표현된다.

$$K_3 = 13.3 \exp \{ 5393.3 \left[ \frac{1}{285.5} - \frac{1}{T} \right] \} \quad (26)$$

Henry 법칙이 적용된다고 가정하면  $\text{HNO}_2$ 가 분해되어 포말을 떠나는 순간에 생성되어 있는 NO의 양은  $\text{HNO}_2$ 의 분해평형 관계식으로 부터 다음과 같이 유도될 수 있다.

$$C_{\text{NO}} = \frac{P_{\text{NO}}}{H_{\text{NO}}} = \frac{1}{H_{\text{NO}}} \left\{ \frac{K_3 [C_{\text{HNO}_2}]^3}{[C_H^*][C_{\text{NO}_3^-}]} \right\}^{1/2} \quad (27)$$

$\text{HNO}_2$ 가 분해되어 생성되는  $C_{\text{NO}}$ 를 사용하여 식(3)과 같이  $\text{HNO}_2$ 가 분해되고 흡수액에 생성된  $\text{HNO}_3$ 와 분해 후 남아있는  $\text{HNO}_2$ 가 포말을 떠나는 상태로 표시하면 다음과 같이 된다.

$$\text{유출 } C_{\text{HNO}_3} = C_{\text{HNO}_3, out} + 1/2 C_{\text{NO}} \quad (28)$$

$$\text{유출 } C_{\text{HNO}_2} = C_{\text{HNO}_2, out} - 3/2 C_{\text{NO}} \quad (29)$$

### 2-5. 다음 단으로 들어가는 $\text{NO}_x$ 분압의 계산

$\text{HNO}_2$ 의 분해반응에 의해 생성된 NO의 일부가 탑공간에서  $\text{O}_2$ 와 산화반응을 하여  $\text{NO}_2$ 로 되는데 이 때의 전환율  $X_{\text{NO}}$ 는 다음 식과 같이 표시할 수 있다[10].

$$K_4 (P_{\text{NO}, in}) (P_{\text{O}_2, in}) \left\{ 1 - \left( \frac{P_{\text{NO}, in}}{2P_{\text{O}_2, in}} + 2 \right) X_{\text{NO}} + \left( \frac{P_{\text{NO}, in}}{P_{\text{O}_2, in}} + 1 \right) X_{\text{NO}}^2 - \frac{P_{\text{NO}, in}}{2P_{\text{O}_2, in}} X_{\text{NO}}^3 \right\} \cdot \tau = X_{\text{NO}} \quad (30)$$

여기서 반응속도 상수  $K_4$ 는 온도의 함수인 다음 식으

로 표시할 수 있다 [3].

$$K_4 = 10^{\frac{645}{T} - 0.75} \quad (31)$$

식(30)에서  $X_{NO}$ 를 구한 후 다음 단으로 들어가는  $NO_x^*$ ,  $NO^*$ 와  $O_2$ 의 분압은 각각

$$P_{NO_x^*, t+1, in} = P_{NO_x^*, t, out} + P_{NO} X_{NO} \quad (32)$$

$$P_{NO^*, t+1, in} = P_{NO^*, t, out} - P_{NO} X_{NO} \quad (33)$$

$$P_{O_2, t+1, in} = P_{O_2, t, in} \left(1 - \frac{P_{NO, t, in}}{2P_{O_2, t, in}} X_{NO}\right) \quad (34)$$

이 된다.

### 3. 실험장치 및 방법

본 실험을 위해 사용된 실험장치는 제 1보[3]에 기술되어 있으며, 흡수탑의 입구와 출구에서 일정량의 기체를 연속적으로 채취하여 탑 입구와 출구의  $NO_x$  농도를 측정하였으며, 입구와 출구에서의  $NO_x$  농도가 약 30분 정도 변화가 없을 때를 정상상태에 도달하였다고 가정하여 흡수효율을 측정하였으며, 흡수탑출구에서 액상의 시료를 채취하여  $C_{H^+}$ 와  $C_{HNO_2}$ 를 측정하였다.  $NaOH$  용액으로 중화적정하기 위해서 흡수액 적당량을 채취하여  $C_{H^+}$ 를 측정하였고,  $HNO_2$  농도를 측정하기 위해서는 흡수탑 출구에서 채취된 액상시료 1ml를 적당량 희석시킨 후 1-5ml volumetric flask에 넣은 후 Saltzman 용액을 20ml 넣고 증류수를 위하여 25ml로 만든 다음 약 40분 정도 발색시켜 Spectrophotometer(Beckman-spectra 20, wave length 550  $\mu m$ )를 이용하여  $HNO_2$  농도를 측정하였다 [15].

### 4. 결과 및 토의

$N_2O_4$  뿐 아니라  $N_2O_3$ 도  $NO_x$  흡수반응을 지배한다는 Sherwood 흡수반응기구를 이용하여 다공판탑의 포털과 공간에서의  $NO_x$  흡수반응을 근거로 전개한 수학적 모델의 결과를 Table 2에 표시된 실험조건하에서 제 1보[3]에 기술한 실험장치를 이용하여 얻은 실험결과와 비교하였다.

기체유량  $1.16 \times 10^{-4} m^3/sec$ 이고, 액체유량  $8.33 \times 10^{-6} m^3/sec$  일 때, 5단 다공판탑에서의  $NO_x$  흡수효율과  $N_2O_3$ 를 고려하여 계산한 흡수효율 결과를 Fig. 1에 도시하였다. 이 그림에서 보는 바와 같이 계산된 흡수효율은 제 1보[3]에서  $NO_x$  중  $N_2O_3$ 를 고려하지 않

Table 2. Experimental condition.

No. of stage	5
Perforation of plate	1%
Height of stage	25.4 cm
Concentration range of $NO_x$	6,000-50,000 PPM
Gas flow rate	$0.5-2.5 \times 10^{-4} m^3/sec$
Liquid flow rate	$8.33 \times 10^{-6} m^3/sec$
Temperature of gas	298 K
Temperature of Liquid	288 K

았을 때와 약간의 차이는 있으나 거의 비슷한 경향을 나타내었으며, 실험치가 이론치에 비하여 높게 나타났으나  $NO_x$  농도가 낮을수록 제 1보의 이론치가 더 잘 일치하고  $NO_x$  농도가 높을수록 본 연구의 이론치가 더 잘 일치하는 경향을 보여주고 있다.

Fig. 2, 3, 4, 5에서는 흡수액의 유량을  $8.33 \times 10^{-6} m^3/sec$ 로 고정하고 기체유량을  $0.50 \times 10^{-4}$ 에서  $2.42 \times 10^{-4} m^3/sec$ 로 변화하면서  $NO_x$  주입농도에 따라 흡수액이 다공판탑에서 유출되는 즉시 액상에 존재하는  $C_{H^+}$ 와  $C_{HNO_2}$ 를 측정하여 본 연구에서 전개한 이론치와 제 1보에서 전개한 이론치와 비교한 결과로서 흡수용액 중의 산농도 변화를 나타내고 있다. 이들 그림에서 보는 바와 같이  $NO_x$  농도의 증가와 더불어 산농도가 증가하며 일정한  $NO_x$  주입농도에서는 공기유량이 증가할수록 액상의 산농도도 높아지는 경향을 알 수 있다. 또한 실험결과는 제 1보에서 전개한 산농도에  $C_{H^+}$ 는 거의 일치하나  $C_{HNO_2}$ 는 크게 차이가 있는 것을 알 수 있으며 본 연구에서 전개한 산농도에는  $C_{H^+}$ 는 물론  $C_{HNO_2}$ 도 실험결과에 잘 근접하는 것을 보여주고 있다. 그러므로 본 연구에서  $NO_x$  흡수모델에  $N_2O_4$  뿐

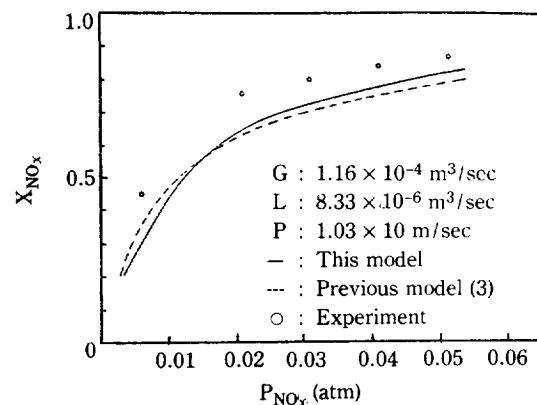


Fig. 1. Experimental  $NO_x$  removal efficiency and those predicted by the model for varying  $NO_x$  feed concentration.

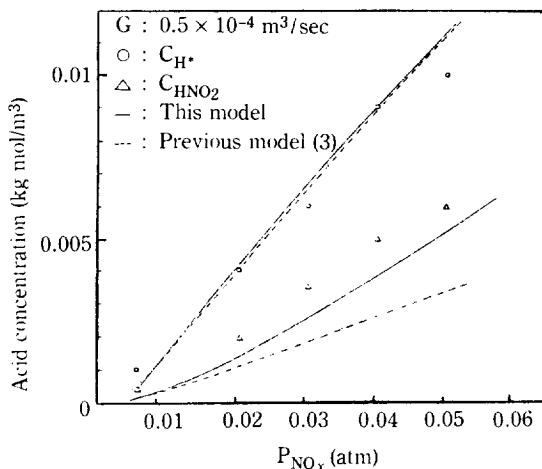


Fig. 2. Effluent acid concentration vs. input partial pressure of  $\text{NO}_x$ .

아니라  $\text{N}_2\text{O}_3$ 까지 고려하여 전개한 수학적 모델은  $\text{NO}_x$  흡수에 의한 산농도 예측에 더 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 따라서  $\text{N}_2\text{O}_3$ 을 고려하는 것이  $\text{NO}_x$  흡수 효율을 계산하는데 타당하다고 생각된다. 이를 그림에서 보는 바와 같이,  $C_{\text{H}^+}$  가  $C_{\text{HNO}_2}$  보다 더 높게 나타났는데 이러한 이유는  $C_{\text{H}^+}$  가  $C_{\text{HNO}_3}$  와  $C_{\text{HNO}_2}$  을 합한 전체 산농도를 나타내기 때문이다. 상기 실험에서  $\text{HNO}_2$ 는 앞서 흡수 반응기구에서 언급된 바와 같이 불안정한 상태로 존재하여 분해되기 때문에  $\text{HNO}_2$  농도 측정에서 실험적 오차가 존재할 수 있다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 흡수효율에서도 실험치가 이론치에 비해 높게 나타났으므로 Fig. 2, 3, 4, 5에

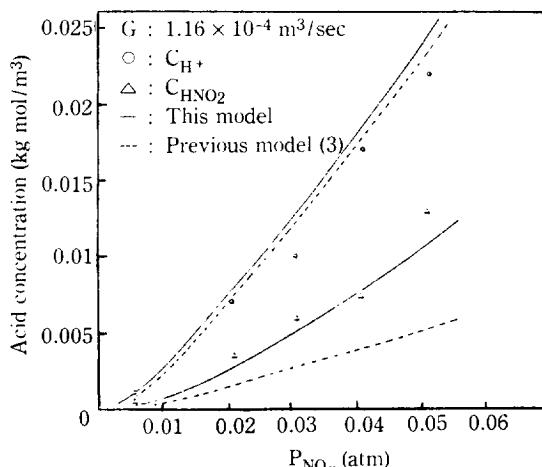


Fig. 3. Effluent acid concentration vs. input partial pressure of  $\text{NO}_x$ .

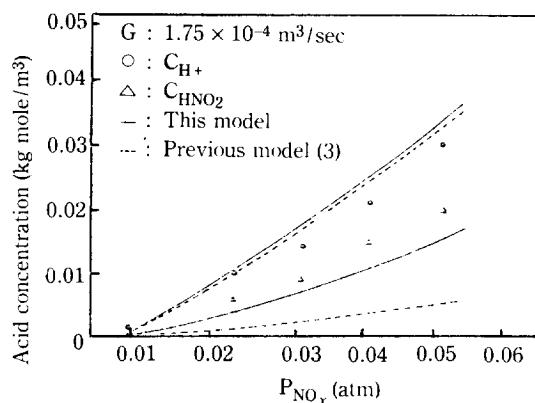


Fig. 4. Effluent acid concentration vs. input partial pressure of  $\text{NO}_x$ .

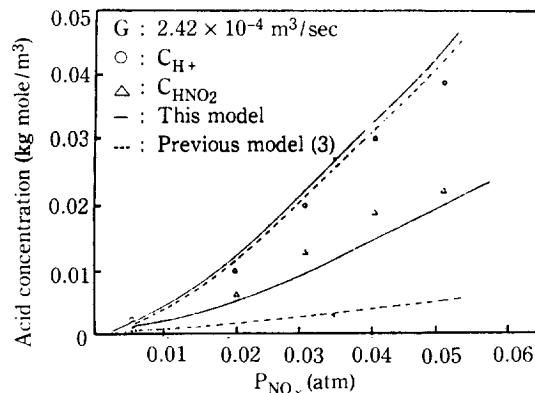


Fig. 5. Effluent acid concentration vs. input partial pressure of  $\text{NO}_x$ .

서 흡수액의 산농도도 실험치가 더 높게 나타나야 하는데  $C_{\text{HNO}_2}$  는 이론치에 비해 약간 높게 나타났으나  $C_{\text{H}^+}$  는 실험치가 더 낮게 나타났다. 이와 같은 차이는  $C_{\text{HNO}_2}$  분석시 흡수액을 시료로 채취한 직후 바로 희석하여 Saltzman 용액을 함으로서 안정한  $\text{NO}_2^-$  침화합물을 형성하는데 반하여  $C_{\text{H}^+}$  분석 시료는 희석하지 않고 중화적정을 하게 되는데 중화적정시 불안정한  $\text{HNO}_2$ 의 일부가 분해되기 때문인 것으로 생각된다.

이와 같이  $C_{\text{HNO}_2}$  가 급격히 분해되는 현상을 살펴보기 위하여  $\text{NO}_x$  흡수 실험에서 유출되는 흡수액을 비이커에 넣은 후 정지상태에서 시간이 경과함에 따라 흡수액 중  $C_{\text{HNO}_2}$  의 변화량을 측정하여 그 결과를 Fig. 6에 도시하였다. 이 그림에서 보는 바와 같이  $C_{\text{HNO}_2}$  농도가 높을수록 시간이 경과함에 따라 급격히 감소하고 낮은 농도일수록 완만하게 감소하는 경향을 나타냄으로서 위의  $C_{\text{H}^+}$ 에 관한 이론치와 실험치의 비교 결

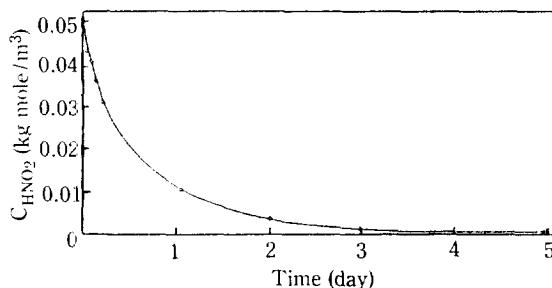


Fig. 6. The variation of effluent nitrous acid concentration with the increasing time.

과를 뒷받침해 주고 있다.

## 5. 결 론

- 질소산화물중  $\text{N}_2\text{O}_4$  뿐 아니라  $\text{N}_2\text{O}_3$ 도  $\text{NO}_x$  흡수에 크게 기여한다는 Sherwood의 흡수반응기구에 의거 수학적으로 전개한 흡수모델로 부터 계산한  $\text{NO}_x$  흡수효율과 산농도는 실험결과와 잘 일치하였다.
- $\text{NO}_x$  흡수에 의해 생성된  $\text{HNO}_2$ 는 농도가 높을수록, 시간이 경과함에 따라 급격히 분해하고 농도가 낮을수록 서서히 분해하였다.
- 본 연구에서 전개한  $\text{NO}_x$  흡수계산 모델은 다공판타설계에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

## NOMENCLATURE

- a : Interfacial area per unit volume of froth [ $\text{m}^2/\text{m}^3$ ]
- $C_i$  : Liquid-phase concentration of component i [ $\text{kg mole}/\text{m}^3$ ]
- D : Diffusivity [ $\text{m}^2/\text{sec}$ ]
- G : Gas flow rate [ $\text{m}^3/\text{sec}$ ]
- H : Henry's law constant [ $\text{m}^3 \cdot \text{atm}/\text{kg mole}$ ]
- $K_i$  : Reaction rate constant for reaction i
- L : Liquid flow rate [ $\text{m}^3/\text{sec}$ ]
- $\text{NO}^*$  :  $\text{NO} + \text{N}_2\text{O}_3$
- $\text{NO}_2^*$  :  $\text{NO} + 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{N}_2\text{O}_3$

- $\text{NO}_x$  :  $\text{NO}_2^* + \text{NO}^*$   
 $P_i$  : Partial pressure of gas component i [atm]  
 $R$  : Gas constant [ $\text{m}^3 \cdot \text{atm}/\text{kg mole} \cdot ^\circ\text{K}$ ]  
 $R_i$  : Local absorption rate per unit area for component i [ $\text{kg mole}/\text{m}^2 \cdot \text{sec}$ ]  
 $T$  : Absolute temperature [K]  
 $V$  : Volume of froth [ $\text{m}^3$ ]  
 $X$  : Conversion fraction of NO  
 $\tau$  : Residence time [sec]

## REFERENCES

- Dean, J.A.: "Lange's Handbook of Chemistry", 11th ed. (1973).
- Hoftyzer, P.J. and Kwanten, F.J.G.: "Process for Air Pollution Control", 2nd. ed., pp. 164-187, Chemical Rubber Co., Cleveland (1972).
- 이후근, 정명수, 전관식, 박현수: 화학공학, **24**, 255 (1986).
- Carberry, J.J.: *Chem. Eng. Sci.*, **9**, 189 (1959).
- Andrew, S.P. and Hanson, D.: *Chem. Eng. Sci.*, **14**, 105 (1961).
- First, M.W. and Viles, F.J.: *J. of the Air Pollution Control Association*, **21**, 122 (1971).
- Wayne, L.G. and Yost, D.M.: *J. Chem. Phys.*, **19**, 41 (1951).
- Sherwood, T.K., Pigford, R.L. and Wilke, C.R.: "Mass Transfer" Chap. 8, McGraw-Hill (1975).
- Counce, R.H.: *AICHE J.*, **29**, 26 (1983).
- 김병태: "다공판타를 이용한  $\text{NO}_x$  gas 흡수에 관한 연구", Master's Thesis in Nuclear Engineering, KAIST (1986).
- Dekker, W.A., Snoeck, E. and Kramers, H.: *Chem. Eng. Sci.*, **11**, 61 (1959).
- Corriveau, C.E., Jr.: The Absorption of NO into water, Master's Thesis in Chemical Engineering, Univ. of California, Berkeley (1971).
- Kochetov, N.M. and Rodionov, A.I.: *J. of Appl. Chem. of the USSR*, **50**, 2496 (1976).
- Abel, E. and Schmid, H.: *Z. physik Chem.*, **132**, 56 (1928), **134**, 279 (1928), **136**, 135 (1928), **136**, 419 (1928).
- Saltzman, B.E.: *Analy. Chem.*, **26**, 1949 (1954).