



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년09월27일

(11) 등록번호 10-2448118

(24) 등록일자 2022년09월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G06F 30/20 (2020.01) A62D 3/36 (2007.01)

G06F 111/10 (2020.01)

(52) CPC특허분류

G06F 30/20 (2020.01)

A62D 3/36 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0051093

(22) 출원일자 2020년04월27일

심사청구일자 2020년04월27일

(65) 공개번호 10-2021-0132548

(43) 공개일자 2021년11월04일

(56) 선행기술조사문헌

JP2903027 B2*

JP2004077367 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

대한민국(환경부 화학물질안전원장)

충청북도 청주시 흥덕구 오송읍 오송생명11로 270

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

황승율

대전광역시 유성구 가정북로 90

류태인

대전광역시 유성구 가정북로 90

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

강문호

전체 청구항 수 : 총 6 항

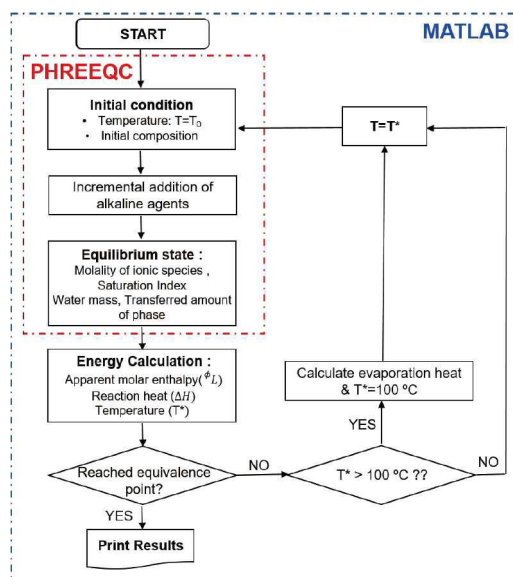
심사관 : 우귀애

(54) 발명의 명칭 산 및 염기 누출 중화 방재용 계산 모델링 방법

(57) 요약

산 및 염기 누출 중화 방재용 계산 모델링 방법이 제공된다. 상기 산 및 염기 누출 중화 방재용 계산 모델링 방법은 산 용액 및 염기 용액 중 어느 하나를 포함하는 누출 용액에 투입되는 중화제의 투입량에 따른 산-염기 용액의 반응열 및 온도 변화를 계산하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
G06F 2111/10 (2020.01)

한병찬

서울특별시 서대문구 연세로 50 연세대학교

(72) 발명자

정현욱

서울특별시 서대문구 연세로 50 연세대학교

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	NICS-SP2019-4
과제번호	2019-11-0575
부처명	환경부 화학물질안전원
과제관리(전문)기관명	화학물질안전원
연구사업명	유해화학물질의 반응성 예측 연구 II
연구과제명	유해화학물질의 반응성 예측 연구 II
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2019.05.01 ~ 2019.11.30
공지예외적용	: 있음

명세서

청구범위

청구항 1

산 용액 및 염기 용액 중 어느 하나를 포함하는 누출 용액에 투입되는 중화제의 투입량에 따른 산-염기 용액의 반응열 및 온도 변화를 계산하는 단계를 포함하고,

상기 계산 단계는 포화 지수를 계산하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 산 및 염기 누출 중화 방재용 계산 모델링 방법.

청구항 2

산 용액 및 염기 용액 중 어느 하나를 포함하는 누출 용액에 투입되는 중화제의 투입량에 따른 산-염기 용액의 반응열 및 온도 변화를 계산하는 단계를 포함하고,

상기 반응열은 피처 방정식을 이용하여 계산되며,

상기 반응열은 단거리 이온 상호 작용에 의한 반응열을 포함하는 것을 특징으로 하는 산 및 염기 누출 중화 방재용 계산 모델링 방법.

청구항 3

산 용액 및 염기 용액 중 어느 하나를 포함하는 누출 용액에 투입되는 중화제의 투입량에 따른 산-염기 용액의 반응열 및 온도 변화를 계산하는 단계; 및

상기 반응열과 상기 온도 변화를 고려하여 상기 누출 용액의 중화에 적합한 중화제를 결정하는 단계를 포함하는 산 및 염기 누출 중화 방재용 계산 모델링 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 누출 용액은 산 용액이고,

상기 중화제는 알칼리제인 것을 특징으로 하는 산 및 염기 누출 중화 방재용 계산 모델링 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반응열은 용해열, 침전열, 해리열, 및 기화열을 포함하는 것을 특징으로 하는 산 및 염기 누출 중화 방재용 계산 모델링 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 계산 단계는 상기 중화제의 투입량을 증가시켜 상기 산-염기 용액이 산염기 당량점에 도달할 때까지 반복적으로 수행되는 것을 특징으로 하는 산 및 염기 누출 중화 방재용 계산 모델링 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산 및 염기 누출 중화 방재용 계산 모델링 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 다기능적이고 정교한 장치에 대한 끊임없이 증가하는 인간의 요구를 충족시키기 위해 현대의 산업 공정은 종종 다양한 독성 화학 물질을 사용한다. 이것은 위험한 산성 화학 물질이 주변 지역으로 누출되는 등 심각한 화학 재난의 주요 원인 중 하나이다. 예를 들어, 제조 공정과 위험한 산의 운송에서의 밀봉에 대한 잘못된 제어에 기인한 많은 화학 사고가 보고되었다. 이러한 산이 누출되면 재난으로부터 사회를 보호하기 위해 사고를 즉각적이고 효과적으로 관리해야 한다.

[0003] 고농축 산 용액은 독성이 매우 높고 부식성이 있기 때문에 잠재적인 위험을 줄이기 위해 중성 pH를 만드는 알칼리제로 즉시 처리되어야 한다. 농축 산-염기 중화의 종래의 정화 방법은 상당한 양의 반응열을 생성하여 예상치 못한 결과를 초래한다. 방출된 열은 용액의 온도를 급격히 상승시킬 수 있으며, 이는 산성 연기의 증발을 유발하여 저장 탱크 내 튀김 또는 압력 증가와 같은 2차적인 심각한 피해를 초래한다.

[0004] 석회석(CaCO_3) 또는 특히 수화된 석회(portlandite, $\text{Ca}(\text{OH})_2$)는 쉽게 구할 수 있고 높은 중화 용량을 갖기 때문에 지난 수십 년 동안 중화제로 사용되었다. 그러나, 이들 석회 중화제는 다량의 중화열의 방출로 인해 심각한 단점을 갖는다. 또, H_2SO_4 의 중화를 위해, 석고($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 침전물이 중화제 표면을 부동태화하여 중화제 처리를 종종 불완전하게 한다. 이는 기존 석회가 H_2SO_4 용액에 적합하지 않으며 대안이 필요함을 나타낸다.

[0005] 여러 산업에 걸쳐 널리 사용되는 주요 산성 화학 물질 중에서 주로 산성 광산 배수 처리를 위한 H_2SO_4 를 제외하고 누출 사고에 대해 철저히 연구된 사례는 거의 없다. 이러한 산에는 HCl , HNO_3 및 HF 가 포함된다. 특히 2012년 9월 한국 구미시에 있는 화학 공장에서 HF 가스가 방출되어 5명의 사상자가 발생했으며 주변 환경이 심각하게 파괴되었다. 이 비극적인 화학 물질 재해 이후에도 HCl , HNO_3 , 및 HF 산은 여전히 한국에서 화학 사고를 일으키는 가장 일반적인 물질이다.

[0006] 독성 산 용액의 효과적이고 시기적절한 정화를 위해 산 누출을 중화시키기 위한 체계적이고 정확한 프로토콜을 개발하는 것이 필수적이다. 그러나, 이를 위해 가능한 모든 경우에 대해 위험하고 값 비싼 실험을 수행해야 하는 것은 불가능하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 산 및 염기의 누출을 효과적으로 정화할 수 있는 계산 모델링 방법을 제공한다.

[0008] 본 발명의 다른 목적들은 다음의 상세한 설명과 첨부한 도면으로부터 명확해 질 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 실시예들에 따른 산 및 염기 누출 중화 방재용 계산 모델링 방법은 산 용액 및 염기 용액 중 어느 하나를 포함하는 누출 용액에 투입되는 중화제의 투입량에 따른 산-염기 용액의 반응열 및 온도 변화를 계산하는 단계를 포함한다.

[0010] 상기 누출 용액은 산 용액일 수 있고, 상기 중화제는 알칼리제일 수 있다.

[0011] 상기 계산 단계는 상기 중화제의 투입량을 증가시켜 상기 산-염기 용액이 산염기 당량점에 도달할 때까지 반복적으로 수행될 수 있다.

[0012] 상기 계산 단계는 포화 지수를 계산하는 단계를 포함할 수 있다.

[0013] 상기 반응열은 용해열, 침전열, 해리열, 및 기화열을 포함할 수 있다. 상기 반응열은 피쳐 방정식을 이용하여 계산될 수 있다. 상기 반응열은 단거리 이온 상호 작용에 의한 반응열을 포함할 수 있다.

[0014] 상기 산 및 염기 누출 중화 방재용 계산 모델링 방법은 상기 반응열과 상기 온도 변화를 고려하여 상기 누출 용

액의 중화에 적합한 중화제를 결정하는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명의 실시예들에 따르면 산 및 염기 누출 중화 방재용 계산 모델링 방법은 산 및 염기의 누출을 효과적으로 정화할 수 있다. 상기 산 및 염기 누출 중화 방재용 계산 모델링 방법은 50wt%의 고농도의 산 용액 및 염기 용액에도 적용될 수 있다.
- [0016] 상기 산 및 염기 누출 중화 방재용 계산 모델링 방법은 열화학적 측면에서 중화제에 의한 고농축 산 용액 및 염기 용액의 중화를 이해하고 심각한 산-염기 누출 사고를 개선하기 위한 적절한 전략을 수립하는 데 도움이 될 수 있다. 상기 산 및 염기 누출 중화 방재용 계산 모델링 방법은 다양한 유형의 산-염기 반응에 확장되어 빅 데이터베이스를 구축할 수 있으며, 다양한 상황에 적합한 중화제의 개발을 가능하게 한다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 농축 산성 수용액의 중화를 위한 반응열 및 온도 변화를 예측하기 위한 계산 과정을 개략적으로 나타낸다.
- 도 2는 몰랄 농도 및 온도의 함수로서 두 알칼리제에 대한 순수한 물에서 용해 누적열을 나타낸다. 도 2에서 상부 그래프는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 나타내고, 하부그래프는 NaHCO_3 를 나타낸다.
- 도 3은 3M 당량 산 용액이 중화될 때 방출되거나 흡수되는 총 반응열을 나타낸다. 도 3에서 상부 그래프는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 나타내고, 하부그래프는 NaHCO_3 를 나타낸다. 각 반응 별로 다른 색으로 표시되고 순 반응열은 흑색선으로 표시된다. 청색선 및 적색선은 각각 초기 온도에서 변화하는 온도의 예측값 및 실험값을 나타낸다.
- 도 4는 1.5M H_2SO_4 용액에 첨가되는 알칼리제의 증가량에 따른 석고, 무수 석고, 반수 석고, 미라빌라이트 및 세나다이트의 계산된 SI 프로파일을 나타낸다. 도 4에서 상부 그래프는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 나타내고, 하부그래프는 NaHCO_3 를 나타낸다.
- 도 5는 4개의 40wt% 산 용액(HCl은 37wt%)이 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 에 의해 중화될 때 방출되는 총 열(흑색선) 및 각 반응의 반응열을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하, 실시예들을 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 본 발명의 목적, 특징, 장점은 이하의 실시예들을 통해 쉽게 이해될 것이다. 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고, 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 따라서, 이하의 실시예들에 의하여 본 발명이 제한되어서는 안 된다.
- [0020] 수십 년에 걸친 산-염기 중화에 대한 광범위한 연구에도 불구하고, 고유의 다양한 복잡성으로 인해 반응 범위의 함수로서 반응열 및 온도 변화를 정확하게 예측하는 것은 여전히 어렵다.
- [0021] 첫째, 일반적으로 수용액에서의 산-염기 중화는 식 1과 같이 H_2O 형성에 대한 공지된 반응식에 의해 간단하게 표현되지 않는다.
- [0022] [식 1]
- [0023]
$$\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) = \text{H}_2\text{O}$$
- [0024] 둘째, 고체 알칼리제의 용해, 침전, 이온 해리 및 기체 방출과 같은 다양한 유형의 반응이 동시에 진행된다. 따라서 이러한 모든 반응은 중화 거동을 정확하게 설명하기 위해 이해되어야 한다.
- [0025] 셋째, 전해질 용액에서 농축 산-염기 반응의 경우, 일반적으로 희석된 용액 모델에서 무시되는 이온 종들 사이의 단거리 상호 작용이 중요하다.
- [0026] 또, 용해열 및 침전열은 몰랄 농도 및 온도에 따른 속일적 특성이다. 이러한 인자들은 수용액에서 농축된 산-염기 반응의 열화학적 특성을 정확하게 예측하는 것을 어렵게 한다.

[0027] 본 발명의 실시예들에 따른 계산 모델링 방법은 농축 산 용액에서의 반응을 시뮬레이션하고 반응열을 후속 용액 온도 변화로 추산한다.

[0028] 상기 계산 모델링 방법의 신뢰성과 정확성을 확인하기 위해 실험 결과를 통해 계산 결과를 검증하였다. 피처 (Pitzer, 2018)가 제안한 열역학적 포멀리즘(thermodynamic formalism)을 채택하여 단거리 이온 상호 작용을 설명한다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 중탄산 나트륨(NaHCO_3)을 사용하여 4가지 산 용액(HCl , HNO_3 , H_2SO_4 및 HF)을 중화하였다. NaHCO_3 는 잘 알려진 양쪽성 물질이며 섭취에 의한 독성이 없다.

[0030] [계산 방법]

[0032] 4개의 산의 농도를 0.1L 용액에서 3M HCl , 3M HNO_3 , 1.5M H_2SO_4 및 3M HF 로 고정하고 동일한 양의 중화제에 대한 중화열을 비교하였다.

[0033] 상기 산들은 각각 0.15mol 및 0.3mol의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 및 NaHCO_3 에 의해 적정되었다. 계산 과정에서, MATLAB과 인터페이스된 PHREEQC 프로그램(Parkhurst Appelo, 2013) 및 iPhreeqc(Charlton Parkhurst, 2011) 모듈이 피처 포멀리즘(Pitzer formalism)의 구현 및 반응열 계산을 위해 개발되었다.

[0034] 이온성 평형 조성은 산 용액에 첨가되는 알칼리제의 양을 변화시키면서 계산되었다. 포화 지수(saturation indices, SI)를 사용하여, 주어진 온도 및 이온 농도에서 알칼리제 및 미네랄 상이 용해되는지($\text{SI} < 0$) 또는 침전되는지($\text{SI} > 0$)를 결정하였다. 포화 지수는 식 2와 같이 로그 스케일에서 IAP(ionic activity product) 대 K_{sp} (solubility product)의 비로 정의된다.

[0035] [식 2]

$$SI = \log \left(\frac{IAP}{K_{sp}} \right)$$

[0036] 두 알칼리제 및 잠재적 침전물의 K_{sp} 는 표 1에 나타나있다.

[0038]

[0039] [표 1]

Reaction	Mineral	Formula	Molar mass (g/mol)	Reaction	$\log K_{sp}$ (25 °C)	$\Delta \bar{H}_{\infty}$ (kJ/mol)	Ref.
(11)	portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	74.1	$\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^{-}(\text{aq})$	-5.26	-16.73	a
(12)	nahcolite	NaHCO_3	84	$\text{NaHCO}_3 = \text{Na}^{+}(\text{aq}) + \text{HCO}_3^{-}(\text{aq})$	-0.11	16.84	b
(13)	hydrophilite	CaCl_2	111	$\text{CaCl}_2 = \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^{-}(\text{aq})$	11.79	-81.33	a
(14)	calcium chloride dihydrate	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	147	$\text{CaCl}_2 = \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^{-}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	3.49	-45.91	c,a
(15)	calcium nitrate	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	164.1	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{NO}_3^{-}(\text{aq})$	5.79	-19.16	a
(16)	anhydrite	CaSO_4	136.1	$\text{CaSO}_4 = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-4.31	-18	a
(17)	gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	172.2	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	-4.48	-1.13	a
(18)	hemihydrate	$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	154.1	$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 0.5\text{H}_2\text{O}$	-3.35	-20.8	a
(19)	fluorite	CaF_2	78.1	$\text{CaF}_2 = \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{F}^{-}(\text{aq})$	-10.04	11.51	a
(20)	halite	NaCl	58.43	$\text{NaCl} = \text{Na}^{+}(\text{aq}) + \text{Cl}^{-}(\text{aq})$	1.58	3.88	a
(21)	sodium nitrate	NaNO_3	85	$\text{NaNO}_3 = \text{Na}^{+}(\text{aq}) + \text{NO}_3^{-}(\text{aq})$	1.08	20.37	a
(22)	thernadite	Na_2SO_4	142	$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\text{Na}^{+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	-0.31	-2.43	a
(23)	mirabilite	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	322.9	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}^{+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 10\text{H}_2\text{O}$	-1.14	79.41	a
(24)	sodium fluorite	NaF	42	$\text{NaF} = \text{Na}^{+}(\text{aq}) + \text{F}^{-}(\text{aq})$	-5.78	0.90	a

[0040]

[0041] (Solubility product and dissolution enthalpy in infinite dilution at 25°C and 1 bar for mineral phases)

[0043] 다양한 반응의 반응 엔탈피 및 평형 상수가 표 2에 나타나있다.

[0044] [표 2]

Reaction	Type	Reaction	$\log K_{sp}$	ΔH (kJ/mol)	Ref.
(1)	Neutralization	$H^+(aq) + OH^-(aq) = H_2O$	14	-55.7	a
(2)	H_2CO_3 Formation	$H^+(aq) + HCO_3^-(aq) = H_2CO_3^*(aq)$	6.35	-9.11	a
(3)	CO_2 Evolution	$H_2CO_3^*(aq) = CO_2(g) + H_2O$	1.47 (K_H)	19.94	a
(4)	H_2O Vaporization	$H_2O(l) = H_2O(g)$	-	40.67	b
(5)	HCl Dissociation	$HCl = H^+(aq) + Cl^-(aq)$	-6.79	-62.88	c
(6)	HNO_3 Dissociation	$HNO_3 = H^+(aq) + NO_3^-(aq)$	-1.30	-15.07	d,e
(7)	H_2SO_4 Dissociation	$H_2SO_4(aq) = 2H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$	-1.02	-	f
(8)	HSO_4^- Dissociation	$HSO_4^-(aq) = H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$	-1.9	-16.12	a
(9)	HF Dissoication	$HF = H^+(aq) + F^-(aq)$	-3.17	-13.87	g
(10)	HF_2^- Dissoication	$HF_2^-(aq) = H^+(aq) + 2F^-(aq)$	-2.55	-20.75	g

[0045]

[0046] (Equilibrium constant and reaction enthalpy (kJ/mol) at 25°C and 1 bar of reactions for ionic dissociation and phase change)

[0048] 엔탈피 데이터를 사용하여 중화 반응에 의해 생성된 총 열은 식 3으로 추산된다.

[0049] [식 3]

[0050]
$$Q_i = \Delta H_{(i)}(n_i^N - n_i^{initial})$$

[0051] 식 3에서, Q_i 및 $\Delta H_{(i)}$ 는 각각 방출된 총 열 및 반응 i에서 엔탈피의 변화(kJ/mol)를 의미한다. n_i^N 및 $n_i^{initial}$ 는 각각 N 번째 및 초기 단계에 대한 i종의 물을 나타낸다. 상기 종은 수성 이온, 용해 또는 침전된 광물, 또는 발생한 CO_2 가스일 수 있다.

[0052] 중화열을 계산하기 위해, 용액의 산도는 Stumm Morgan(2012)이 제안한 양성자 조건에 따라 정의되며, 표 3에 나타나있다.

[0053] [표 3]

Acidity	
HCl	$[HCl] + [H^+] - [OH^-]$
HNO_3	$[HNO_3] + [H^+] - [OH^-]$
H_2SO_4	$2[H_2SO_4] + [HSO_4^-] + [H^+] - [OH^-]$
HF	$[HF] + [HF_2^-] + [H^+] - [OH^-]$

[0054]

[0056] 산도는 동일한 값을 갖지만 PHREEQC에 의해 계산된 알칼리도와 부호가 반대이다. 산도는 n_i 로 치환되고, 산도의 변화는 중화 엔탈피($Ca(OH)_2$ 및 $NaHCO_3$ 에 대하여 각각 $\Delta H(1)=-55.7\text{kJ/mol}$ 및 $\Delta H(4)=-9.11\text{kJ/mol}$)에 의해 곱해진다.

[0057] 두 중화제에 대해 분명한 중화 엔탈피를 적용하는 이유는 $Ca(OH)_2$ 제에서 물의 형성에 의해 $H^+(aq)$ 가 제거되는 반면, $NaHCO_3$ 에 대하여 탄산($H_2CO_3^*$)의 형성에 의해 $H^+(aq)$ 가 제거되기 때문이다.

[0058] [식 4]



[0060] 식 4에서, $H_2CO_3^*(aq)$ 는 수성 $CO_2(aq)$ 및 분자 $H_2CO_3(aq)$ 을 모두 포함한다.

[0061] 식 5를 사용하여 배치 시스템에서 총 열(Q_i)에 대한 각 반응의 기여도가 분석되고, 온도 변화(ΔT)를 평가하기

위해 사용되었다.

[식 5]

$$\Delta T = -\frac{\sum_i Q_i}{C_p m}$$

식 5에서, C_p 는 용액의 비열 용량(J/g℃)이고, m 은 용액의 총 질량(g)이다. 단순화를 위해 C_p 값은 용액 구성에 따라 변경될 수 있지만 시뮬레이션 전체에서 초기 값으로 일정하게 유지되는 것으로 가정하였다. 계산된 T 를 다음 반복 단계에 추가하여 PHREEQC 프로그램에서 반응 온도를 업데이트하였다. 평형 상수는 반트 호프(Van't Hoff) 방정식에 의해 온도의 함수로서 평가되었다.

산의 농도가 증가함에 따라 반응열은 수용액 자체를 기화시키기에 충분히 커진다. 그래서 식 6을 사용하여 기화열(Q_{vap})을 계산하였다.

[식 6]

$$Q_{vap} = C_p m (100 - T_0)$$

농축 용액의 끓는점이 묽은 용액보다 약간 높을 수 있지만 그 차이를 무시하였다. 기화된 물의 양(n_{vap})은 전체 열에서 Q_{vap} 를 빼고 이를 물 기화를 위한 엔탈피(ΔH_{vap})로 나눠서 계산하였다.

[식 7]

$$n_{vap} = \frac{\sum_i Q_i - Q_{vap}}{\Delta H_{vap}}$$

수용액이 증발할 때 100℃에 있다고 가정하고, 해당 열은 식 3에 의해 계산되었다. 도 1은 농축 산성 수용액의 증화를 위한 반응열 및 온도 변화를 예측하기 위한 계산 과정을 개략적으로 나타낸다.

[농축 용액의 열화학적 특성]

Debye-Huckel 제한법은 이온 강도(I_m)가 충분히 낮다고 가정되어 장거리 이온 상호 작용이 우세한 극도로 희석된 용액의 열역학적 특성을 설명한다. 농축 이온 용액에서는 단거리 상호 작용을 추가로 고려해야 한다.

산 용액은 일염기산의 경우 3M, 이염기산(H_2SO_4)의 경우 1.5M로 고도로 농축되므로, 이온 강도는 단거리 이온 상호 작용을 무시할 수 없는 약 3mol/kg에 이른다. HF 용액은 수용액에서 해리 상수가 낮기 때문에 시뮬레이션 전반에 걸쳐 0.2mol/kg 미만의 이온 강도로 이어진다.

단거리 이온 상호 작용에 대한 설명을 위해 피처(Pitzer) 방정식이 광범위하게 활용된다. 피처 방정식의 주요 강점은 각 이온 상호 작용을 설명하는 실험적 매개 변수가 얻어지면 더 높은 이온 강도 또는 복잡한 이온 혼합물에 적용될 수 있다는 것이다. 실험적 피처 파라미터는 전해질 용액의 과잉 깁스 자유 에너지를 표현하기 위해 비리알 팽창(virial expansion)으로 통합된다. 필요한 피처 파라미터는 표 4에 표시된 열역학적 조건과 일치하도록 선택되었으며 이 파라미터는 PHREEQC 프로그램의 입력으로 사용되었다.

[0078] [표 4]

Cation	Anion	Parameter	A1	A2	A3	A4	A5	A6	Ref.
H ⁺	Cl ⁻	$\beta^{(0)}$	0.1876						a
		$\beta^{(1)}$	0.2501						
		C	-0.0015						
H ⁺	NO ₃ ⁻	$\beta^{(0)}$	0.111						a
		$\beta^{(1)}$	0.3805						
		C	-0.0042						
H ⁺	F ⁻	$\beta^{(0)}$	0.0221						b
		$\beta^{(1)}$	0.4016						
		C	-0.0002						
Ca ²⁺	OH ⁻	$\beta^{(0)}$	-0.1421						c
		$\beta^{(1)}$	-0.3727						
		$\beta^{(2)}$	-11.052						
		C	-0.0092						
Ca ²⁺	NO ₃ ⁻	$\beta^{(0)}$	0.1683						a
		$\beta^{(1)}$	1.65						
		C	-0.0069						
Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	$\beta^{(1)}$	0.6526	1149.4					d
		$\beta^{(2)}$	-48.5762	0	0	-0.2703			
Na ⁺	HCO ₃ ⁻	$\beta^{(0)}$	0.0163	683	6.8996	-0.0145			e
		$\beta^{(1)}$	-0.0620	1130.0	11.40	-0.0245			
Na ⁺	CO ₃ ²⁻	$\beta^{(0)}$	0.1899						f
		$\beta^{(1)}$	0.8460						
		C	-0.0480						
Na ⁺	NO ₃ ⁻	$\beta^{(0)}$	0.0036						a
		$\beta^{(1)}$	0.2062						
		C	-5.18E-5						
Na ⁺	SO ₄ ²⁻	$\beta^{(0)}$	0.5003	7362.9316	46.9944	-0.0794			g
		$\beta^{(1)}$	1.0217	-4221.1839	-13.2556				
		$\beta^{(2)}$	-2.1184	-10429.7676	-69.1083	0.1185	0	0.3145	
		C	-0.0143	0	-0.1252	0.0005			
Na ⁺	F ⁻	$\beta^{(0)}$	0.0211						a
		$\beta^{(1)}$	0.2183						
		C	-0.001						

[0079]

[0081] 과잉 깃스 자유 에너지를 사용하여, 삼투 계수, 활성 계수, 겉보기 몰 엔탈피 및 겉보기 몰 열용량과 같은 다양한 열화학적 특성을 평가할 수 있다. 예를 들어, 6 ~ 10mol/kg 농축 수용액의 삼투 및 활성 계수가 성공적으로 예측되었다.

[0082] 용질의 몰 과잉 엔탈피는 용액의 겉보기 몰 엔탈피(${}^{\phi}L$)로 정의되며, 이는 단순히 무한 희석열($\Delta\bar{H}_{\infty}$)에서 용해열의 편차를 나타낸다. 겉보기 몰 엔탈피(${}^{\phi}L$)를 사용하여 특정 농도 및 온도에서 미네랄 상의 용해열 및 침전열과 같은 산 모델에 대한 열화학적 특성을 계산하였다. 이어서, 겉보기 몰 엔탈피(${}^{\phi}L$)를 무한 희석열($\Delta\bar{H}_{\infty}$)에 더하여 식 8과 같이 용액의 누적열($\Delta\bar{H}_s$)을 계산하였다.

[0083] [식 8]

[0084]
$$\Delta\bar{H}_s = \Delta\bar{H}_{\infty} + {}^{\phi}L$$

[0086] [실험 방법]

[0088] 두 알칼리제에 의해 4개의 산성 용액의 중화에서 생성된 열을 반응 열량계에서 측정하였다. 열량계 자체에 의해 흡수된 열은 열량 상수(k)로 표시되었고, 100g의 탈이온수의 2개의 상이한 온도를 사용하여 측정되었다(식 9 내지 12). 반응열은 그 차이가 5% 미만일 때까지 반복적으로 측정하였다.

[0089] [식 9]

[0090]
$$Q_{Lost} = Q_{Gained}$$

[0091] [식 10]

[0092]
$$(m_1C + m_{CM}C_{CM})\Delta T_1 = m_2C\Delta T_2$$

[0093] [식 11]

$$k = m_{CM}C_{CM} = \frac{(m_2C\Delta T_2 - m_1C\Delta T_1)}{\Delta T_1}$$

[0094]

[0095] [식 12]

$$\Delta T_1 = (T_f - T_1) \quad \Delta T_2 = (T_f - T_2)$$

[0096]

[0097] 식 9 내지 12에서, m_1 , m_2 및 m_{CM} 은 각각 열량계 내 물 질량, 열량계 외 물 질량 및 열량계의 질량이다. C 는 물의 열용량(J/g°C), C_{CM} 은 열량계의 열용량이다. T_1 , T_2 및 T_f 는 각각 열량계 내외 물의 초기 온도 및 최종 평형 온도를 나타낸다.

[0098] 중화 반응에 수반되는 열을 측정하기 위해, 100mL의 3M 산 용액을 함유하는 열량계의 초기 온도(T_i)를 측정하였다. 당량의 알칼리제를 산성 용액에 분말 고체로서 첨가한 다음 열량계의 뚜껑을 덮었다. 혼합 용액의 온도 변화는 온도가 정상 상태(T_f)에 도달할 때까지 자기 교반기로 천천히 교반하면서 연속적으로 조절하였다. 실험 결과는 표 5에 요약되어있다.

[0099] [표 5]

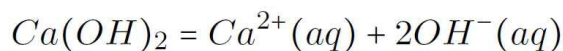
Ca(OH) ₂		T _i	T _f	ΔT	k	Density (g/cm ³)	C _p (J/g°C)	Q (kJ)	Average (kJ)
(1)	HCl 3 mol/L, 100 mL	18.2	59.5	41.3	6.7724	1.05 ^a	3.02	-14.26	-14.37
		18.5	60.0	41.5	7.6982			-14.49	
(2)	HNO ₃ 3 mol/L, 100 mL	21.0	62.2	41.2	10.1474	1.09 ^b	3.45	-17.29	-17.38
		21.0	62.7	41.7	9.9591			-17.46	
(3)	H ₂ SO ₄ 1.5 mol/L, 100 mL	17.2	42.6	25.4	6.8867	1.00 ^c	4.18 ^c	-11.36	-11.13
		17.5	41.5	24.0	8.5328			-10.90	
(4)	HF 3 mol/L, 100 mL	20.6	69.0	48.4	3.1293	1.02 ^d	4.09	-20.81	-20.81
		20.6	69.0	48.4	3.1293			-20.81	
NaHCO ₃		T _i	T _f	ΔT	k	density (g/cm ³)	C _p (J/g°C)	Q (kJ)	Average (kJ)
(5)	HCl 3 mol/L, 100 mL	17.7	4.2	-13.5	6.7724	1.05	3.02	4.66	4.72
		18.5	4.8	-13.7	7.6982			4.78	
(6)	HNO ₃ 3 mol/L, 100 mL	16.6	4.3	-12.3	9.9591	1.09	3.45	5.15	5.19
		16.1	3.2	-12.9	6.7724			5.23	
(7)	H ₂ SO ₄ 1.5 mol/L, 100 mL	17.2	12.7	-4.5	7.6982	1.08 ^e	3.74	1.90	2.10
		17.9	12.4	-5.5	6.7724			2.30	
(8)	HF 3 mol/L, 100 mL	19.4	10	-9.4	3.1293	1.02	4.09	4.04	4.04
		19.4	10	-9.4	3.1293			4.04	

[0100]

[0102] [알칼리제의 용해열]

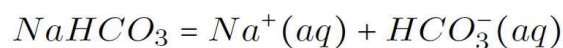
[0104] 두 알칼리제, Ca(OH)₂(식 13) 및 NaHCO₃(식 14)의 용해 반응은 용해 후 산 용액과 반응함에 따라 엄격하게 평가되었다.

[0105] [식 13]



[0106]

[0107] [식 14]



[0108]

[0110] 겉보기 몰 엔탈피($^{\phi}L$)에 대하여 피치 포멀리즘을 사용하여 용해열의 변화를 몰랄 농도 및 온도의 함수로 평가하였다.

[0111] 도 2는 몰랄 농도 및 온도의 함수로서 두 알칼리제에 대한 순수한 물에서 용해 누적열($\Delta \bar{H}_s$, kJ/mol)을 나타낸다. 도 2에서 상부 그래프는 Ca(OH)₂를 나타내고, 하부그래프는 NaHCO₃를 나타낸다. 제로 몰랄 농도에서,

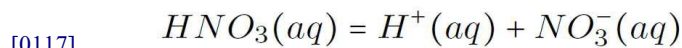
$\Delta \bar{H}_s$ 는 예상대로 $\Delta \bar{H}_\infty$ 로 수렴한다. 온도에 따른 $\Delta \bar{H}_\infty$ 의 편차는 열 용량이 100℃ 내에서 거의 변하지 않기 때문에 무시할 수 있는 것으로 가정되었다. 피쳐 방정식, $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, $\beta^{(2)}$ 및 Ca^{2+} 및 OH^- 에 대한 C의 이진 파라미터는 25℃에서만 조사되고 재평가되었다. 이는 이진 입력 파라미터의 온도 미분을 필요로 하는 몰랄 과잉 엔탈피가 오류를 포함할 수 있음을 의미한다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 에 대한 온도 미분 데이터의 부족에도 불구하고, 본 발명의 계산 모델링 방법에 의한 예측은 실험 측정과 잘 일치한다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 용해가 발열 반응인 것을 고려하면 르샤틀리에(Le Chatelier)의 원리에 따라 온도가 상승함에 따라 열이 감소한다. NaHCO_3 의 $\Delta \bar{H}_s$ 는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 반대 방식으로 작동한다. NaHCO_3 의 용해는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 용해와 달리 흡열 반응이다. 도 2의 하부 그래프에 도시된 바와 같이, 용해열은 0.1몰랄 농도에서 최대값에 도달한 후 몰랄 농도의 증가에 따라 감소한다.

[0113] 본 발명의 계산 모델링 방법을 사용하여, 배치 산-염기 반응을 시뮬레이션하고 알칼리제 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 및 NaHCO_3 의 첨가된 양의 함수로서 이온 성분, pH, SI, 반응열의 변화를 계산하였다.

[0114] 도 3은 3M 당량 산 용액이 중화될 때 방출되거나 흡수되는 총 반응열을 나타낸다. 도 3에서 상부 그래프는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 나타내고, 하부 그래프는 NaHCO_3 를 나타낸다. 각 반응 별로 다른 색으로 표시되고 순 반응열은 흑색선으로 표시된다. 청색선 및 적색선은 각각 초기 온도에서 변화하는 온도의 예측값 및 실험값을 나타낸다.

[0115] $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 에 의한 HCl 및 HNO_3 용액의 중화는 침전 또는 이온 해리없이 다소 단순해 보인다. HCl은 큰 해리 상수 ($K_d = -6.79$)에 따라 완전히 해리되는 반면, HNO_3 는 이온 해리로부터 약간의 기여를 나타냈다.

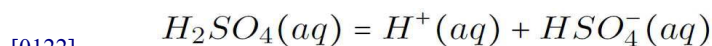
[0116] [식 15]



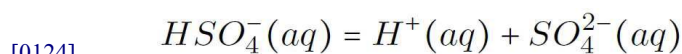
[0119] $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 중화 및 용해는 농축 HCl 및 HNO_3 용액에 대한 전체 반응열의 주요 소스로서 계산되었다. 결과적으로, 두 산 용액의 최종 온도는 무시할만한 편차를 가지고 계산 모델링과 실험에서 유사하였다.

[0120] H_2SO_4 는 273 ~ 323K에서 40mol/kg 이하의 수용액에서 완전히 해리된다. 황산 이온의 두 이온 평형이 고려되었다 (식 16 및 17). 중황산염(bisulfate) 이온이 지배적이기 때문에 그 해리열이 고려되었다.

[0121] [식 16]

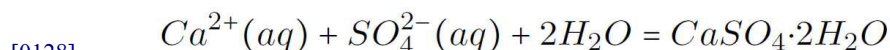


[0123] [식 17]

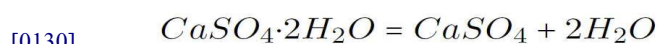


[0126] $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 H_2SO_4 수용액에 첨가될 때 석고의 즉각적인 침전(식 18)으로 인해, 1.5M H_2SO_4 용액을 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 분산 용액에 추가하여 실험을 수행하였다. 이에 의해, H_2SO_4 는 완전히 중화될 수 있었다. 따라서, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 용해는 열 원으로 고려되지 않았다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 첨가로 시스템의 온도가 상승함에 따라 석고에서 무수 석고로의 고체상 전이 (식 19)는 도 4의 SI(약 42.5℃)에서 알 수 있듯이 예상된다. 무수 석고의 느린 결정화 속도는 실질적으로 직접 전이를 지연시키고 준안정성 α-반수화물($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)은 토폠택틱(topotactic) 고상 반응을 통해 형성된다. 더 높은 온도에서, 반수화물 및 다양한 준안정 구조는 최종적으로 무수 석고가 되기 전에 공존한다.

[0127] [식 18]

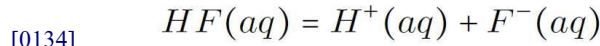


[0129] [식 19]

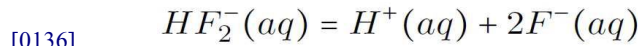


[0132] $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 낮은 용해도 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 분산 용액에 산성 용액을 첨가함으로써 실험 과정이 반대 방식으로 수행되었다는 사실 때문에, 이 시스템에서 용액의 비열은 순수한 물($C_p = 4.18\text{J/g}^\circ\text{C}$)과 유사하며, 수성 황산의 비열($C_p = 3.74\text{J/g}^\circ\text{C}$)보다 높다. 예측되고 실험적으로 관찰된 온도는 이 시스템에서 약 7°C 의 편차를 보인다. 이 차이는 계산 모델링 방법에서 고려하지 않은 운동 요인에 의해 발생할 수 있다. 석고에서 무수 석고로의 전이 동안, 준안정 상이 생성되고 정확한 침전열과 전이의 정도가 불분명하다. 다양한 상이 실험에 공존할 수 있는 반면, 모델링은 결정질 무수 석고 상의 열역학적 생성물의 형성만을 예측한다. 따라서 빠른 동역학을 갖는 다른 시스템과 달리 느린 동역학으로 인해 온도 예측이 약간 벗어난다.

[0133] [식 20]

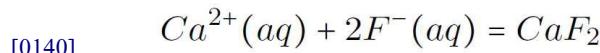


[0135] [식 21]



[0138] HF가 약산이므로, 분자 $\text{HF}(\text{aq})$ 는 pH 3 미만에서 우세해야 한다(약 90 %). 그러나, pH가 증가할 때 $\text{HF}(\text{aq})$ 와 $\text{HF}_2^-(\text{aq})$ 모두 유리 플루오라이드 이온($\text{F}^-(\text{aq})$)으로 해리되어, 상당한 양의 반응열을 생성한다. 플루오라이드 이온의 농도는 형석(CaF_2)의 낮은 용해도 때문에 Ca^{2+} 이온을 함유하는 형석의 용해도에 의해 결정된다.

[0139] [식 22]



[0142] 형석의 낮은 용해도 때문에 $\text{Ca}^{2+}\text{-F}^-$ 에 대한 피쳐 파라미터는 문헌에서 발견되지 않았으므로 무시했다. 또, HF의 낮은 해리 비율과 형석의 낮은 용해도는 0.2mol/kg 의 낮은 이온 강도를 만들어 단거리 상호 작용이 무시될 수 있음을 나타낸다. Ca^{2+} 와 F^- 의 몰랄 농도가 낮기 때문에 형석의 결정화열은 중화하는 동안 크게 변하지 않아야 한다. 따라서, 주요 열은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 용해 및 형석의 결정화가 뒤따르는 중화 반응 및 HF 착물의 해리에 기인한다. $\text{Ca}^{2+}\text{-F}^-$ 쌍에 대한 피쳐 파라미터가 없음에도 불구하고, 계산 모델링 방법은 실험 편차, 약 2°C 내에서 반응 온도를 정확하게 예측하였다(표 6). 이는 계산 모델링 방법이 합리적임을 나타낸다.

[0143] [표 6]

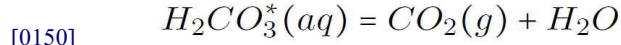
Alkaline agent	Acid	(a) Total heat (kJ)			(b) Final temperature ($^\circ\text{C}$)		
		Calc.	Expt.	Error	Calc.	Expt.	Error
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	HCl	-16.78	-14.37 (± 0.11)	-2.41	59.01	59.75 (± 0.25)	-0.74
	HNO_3	-17.58	-17.38 (± 0.09)	-0.20	61.20	62.45 (± 0.25)	-1.25
	H_2SO_4	-14.58	-11.13 (± 0.23)	-3.45	48.93	42.05 (± 0.55)	6.88
	HF	-22.92	-20.81	-2.12	66.92	69	-2.08
NaHCO_3	HCl	6.81	4.72 (± 0.06)	2.09	1.94	4.5 (± 0.30)	-2.56
	HNO_3	6.47	5.19 (± 0.03)	1.28	3.39	3.75 (± 0.55)	-0.36
	H_2SO_4	1.67	2.10 (± 0.20)	-0.43	13.37	12.55 (± 0.15)	0.82
	HF	3.46	4.04	-0.58	12.30	10	2.30

[0144]

[0146] [NaHCO₃에 의한 산 중화]

[0148] NaHCO_3 의 용해는 $\text{Na}^+(\text{aq})$ 및 중탄산염($\text{HCO}_3^-(\text{aq})$) 이온을 생성하며, 이는 양성자와 결합하여 H_2CO_3^* 를 생성한다(식 4). $\text{H}_2\text{CO}_3^*(\text{aq})$ 의 형성열은 대응물 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 보다 현저히 낮다. 또, 대기 중 $\text{CO}_2(\text{g})$ 분압이 약 $10^{-3.5}$ 기압인 것을 고려하면, 용해된 $\text{H}_2\text{CO}_3^*(\text{aq})$ 는 헨리(Henry)의 법칙에 따라 $\text{CO}_2(\text{g})$ 로 증발해야 한다(식 23). 이 반응은 흡열성이며 용액 온도를 낮추는 핵심 인자이다($\Delta H(23) = 19.94\text{kJ/mol}$).

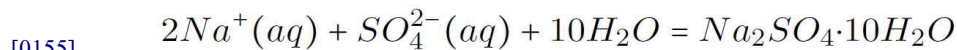
[0149] [식 23]



[0152] 따라서 가장 중요한 열원은 $H_2CO_3^*$ 를 형성하는 중화열, $NaHCO_3$ 의 용해열 및 CO_2 가스의 방출열이다. 유사하게, HCl 및 HNO_3 용액에서, $NaCl(s)$ 또는 $NaNO_3(s)$ 의 침전은 계산 모델링 방법에 의해 예측되지 않았다. 결과적으로, HNO_3 - $NaHCO_3$ 의 열 및 온도 변화는 HCl - $NaHCO_3$ 의 경우와 유사하였다.

[0153] $NaHCO_3$ 에 의한 H_2SO_4 중화의 경우 미라빌라이트로 알려진 황산나트륨10수화물($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$)의 침전물이 있음을 주목할 만하다(도 4). 미라빌라이트는 높은 결정화열 $79.41kJ/mol$ 로 인해 잠열 에너지 저장용 재료로 연구되고 있다.

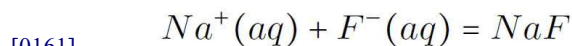
[0154] [식 24]



[0157] 미라빌라이트가 핵 형성이 부족하여 포화 값보다 5배 높은 몰랄 농도로 과포화 용액을 형성한다. 따라서 실험 결과와 비교하여 미라빌라이트의 SI를 최대 0.5까지 허용하였다. 미라빌라이트의 결정화열은 피쳐 방정식에 의해 계산되었다. 따라서, H_2SO_4 와 $NaHCO_3$ 의 용액은 미라빌라이트의 침전 전에 과포화 상태였으며, 높은 결정화열로 인해 온도가 급격히 상승해야 한다. 세나다이트(thenardite)(Na_2SO_4)와 같은 다른 미네랄 상은 도 4의 하부 그래프에 보여지는 계산된 SI에 따라 침전되지 않을 것으로 예상된다. 중화 및 미라빌라이트 결정화와 함께, 중황산염 이온의 해리는 또 다른 중요한 열원이다. 미라빌라이트의 시간 지연 침전으로 인해 $NaHCO_3$ 의 중화 용량은 감소하지 않는다(도 4).

[0159] HF 용액이 $NaHCO_3$ 에 의해 중화될 때, 불화 나트륨(NaF)이 침전될 것으로 예측되었고, 이는 실험에 의해 확인되었다. Kim Frederick Jr(1988)에 의해 평가된 Na^+F^- 에 대한 피쳐 이진 파라미터를 사용하여 NaF 의 결정화에 대한 반응열을 계산 하였다. 총 열에 대한 NaF 침전의 기여는 $0.9kJ/mol$ 의 낮은 용해열(식 25)로 인해 미미한 것으로 평가되었다.

[0160] [식 25]



[0162] $Ca(OH)_2$ 에 의한 중화와 유사하게, 플루오라이드 이온(식 20 및 21)의 해리 반응은 이 시스템에서 매우 중요하다.

[0163] 중화 반응인 식 1은 $NaHCO_3$ 가 중화제로 사용될 때 적합하지 않다. 오히려, 식 4는 $NaHCO_3$ 의 실제 중화 거동을 더 잘 설명하고 열화학적 고려를 위해 해당 반응 엔탈피가 사용되어야 한다. 결과적으로 $NaHCO_3$ 는 2차 위험을 피하면서 용액 온도를 낮춘다. 따라서, $NaHCO_3$ 는 표면 상에 패시베이션 층의 형성에 의해 야기되는 중화 능력을 잃지 않으면서 H_2SO_4 누출의 개선을 위한 유망한 물질일 수 있다. 본 발명의 계산 모델링은 $R^2 = 0.98$ 의 매우 강한 선형 상관 관계로 표현된 실험에 의해 측정된 최종 온도와 반응열을 정확하게 재현하였다.

[0165] **[더 높은 농도의 산으로 확장]**

[0167] 본 발명의 계산 모델링 방법은 3M 당량에서 4가지 다른 산 용액의 중화 반응에 대한 온도 및 총 열 변화를 성공적으로 예측하였다. 그러나 산업 폐기물의 산 농도는 종종 이 농도 범위를 초과한다.

[0168] 피쳐 파라미터의 농도 한계를 초과하는 반응 온도 및 열의 외삽 평가를 목표로 하는 고농축 산 용액에 계산 모델링 방법을 적용하였다. 용액이 순수한 산에 접근할 때 몰랄 농도가 기하급수적으로 증가하기 때문에, 질량 분율(wt%)이 농도보다는 더 적절한 설명자이다. 4개의 산- $Ca(OH)_2$ 시스템에 대해 0 ~ 50wt% 산 용액의 총 열 및 최종 온도가 계산되었고, 40wt%의 결과가 도 5에 도시되어 있다.

[0169] HCl에 대하여 최대 용해도(즉, 37wt%)의 농도가 사용되었다. NaHCO₃에 의한 중화는 용액 온도가 감소하기 때문에 고려되지 않았다. 동일한 기준 상태를 사용하기 위해, 총 용액 질량을 0.1kg으로 고정하고 용액의 조성만 상이한 산성 농도로 변화시켰다. 따라서, 도 5에 제시된 데이터는 0.1kg의 40wt% 산 용액이 주어진 양의 Ca(OH)₂에 의해 완전히 중화될 때 생성되는 총 열을 나타낸다.

[0170] 피쳐 모델의 실험적 특성으로 인해 이온 종의 활성 계수와 같은 열역학적 양은 실험에 맞춰진 농도 한계까지 신뢰할 수 있다. 표 6은 이진 피쳐 파라미터가 매개변수화된 농도 한계를 제공한다. 산 용액의 농도 한계는 각각 25.9wt% HCl, 40.6wt% HNO₃, 40wt% H₂SO₄ 및 30wt% HF였다. 반응열 및 최종 온도에 대한 예측은 이 농도 한계를 초과한다. 결과는 순전히 이론적인 추정치이지만 실험적 접근이 제한되는 고농축 산 용액으로 인한 화학 사고의 해결을 위한 유용한 가이드를 제공한다.

[0171] [표 7]

Cation - Anion	Max. Molality (mol/kg)	Ref.
H ⁺ - Cl ⁻	10.5	May et al. (2011)
H ⁺ - NO ₃ ⁻	11	May et al. (2011)
H ⁺ - HSO ₄ ⁻	6	Reardon & Beckie (1987)
H ⁺ - F ⁻	20	Kim & Frederick Jr (1988)
Ca ²⁺ - Cl ⁻	5	May et al. (2011)
Ca ²⁺ - NO ₃ ⁻	6	May et al. (2011)
Ca ²⁺ - SO ₄ ²⁻	-	Shen et al. (2019)
Na ⁺ - Cl ⁻	6	Pitzer et al. (1984)
Na ⁺ - NO ₃ ⁻	10.75	May et al. (2011)
Na ⁺ - SO ₄ ²⁻	3.8	Rard et al. (2000)
Na ⁺ - F ⁻	1	May et al. (2011)
Na ⁺ - HCO ₃ ⁻	1.3	Marion (2001)
Na ⁺ - CO ₃ ²⁻	6	Wolf et al. (1989)

[0172]

[0174] 예상되는 바와 같이, 40wt%의 농도에서, 4개의 모든 산 용액이 100℃를 초과하는 온도에 도달하여, H₂O 증발 반응이 용액 온도를 100℃로 유지하는 것으로 설명되었다. 4개의 산 중에서 HF 용액이 가장 많은 열을 생성하였다. 이것은 HF의 약한 산성 특성 때문에 형석 석출에서의 발열 반응과 HF(aq)와 HF₂⁻(aq)의 해리열 때문이다.

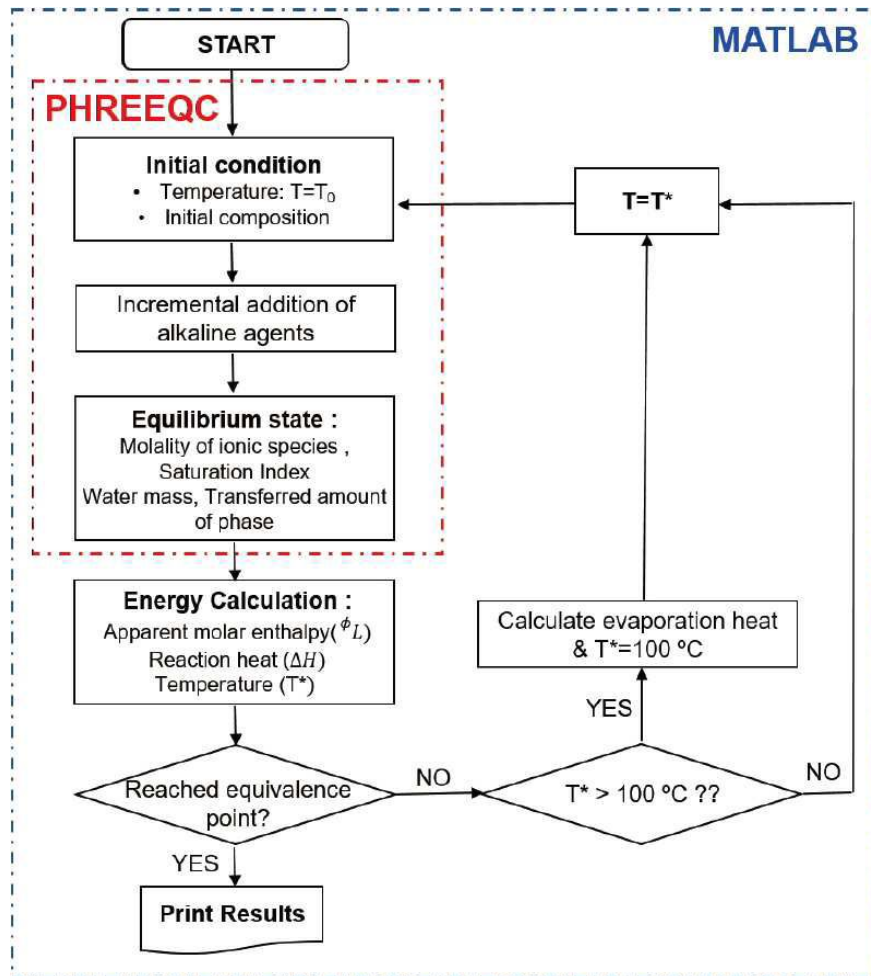
[0175] HF의 몰 질량은 20g/mol이며, 이는 주어진 질량 분율에 대해 더 높은 몰랄 농도를 유발하는 4개의 산 중에서 가장 작다. 상당한 열 발생과 함께 HF의 증기압이 실온에서 130kPa로 높기 때문에 다량의 기체 HF 연기가 방출될 것으로 예상된다. 더 높은 농도 범위에서도 HCl 및 HNO₃ 용액에 대한 침전이 예상되지 않으므로 중화열 및 용해열이 주요 열원이다. 석고가 즉시 침전하기 때문에 Ca(OH)₂ 용해열을 고려하지 않고 H₂SO₄의 중화열이 예측된다.

[0177] 본 발명의 실시예들에 따른 산 및 염기 누출 중화 방재용 계산 모델링 방법은 누출된 산 용액의 중화를 예로 들어 설명하였으나 누출된 염기 용액의 중화에도 동일하게 적용될 수 있다.

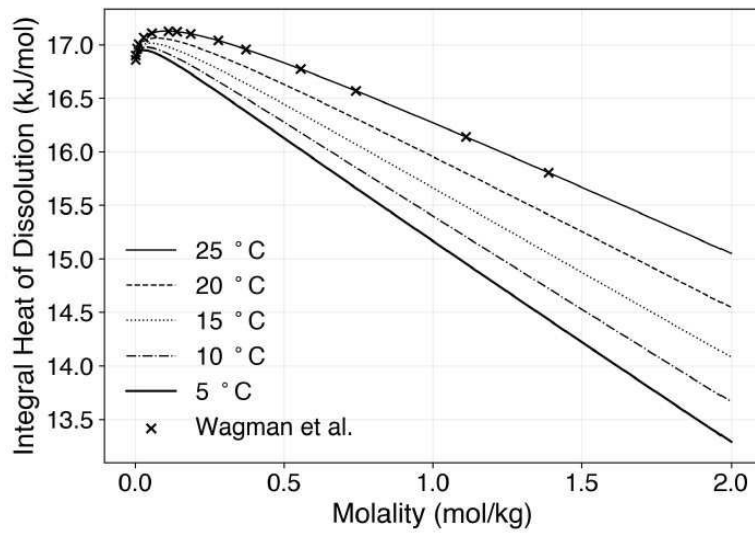
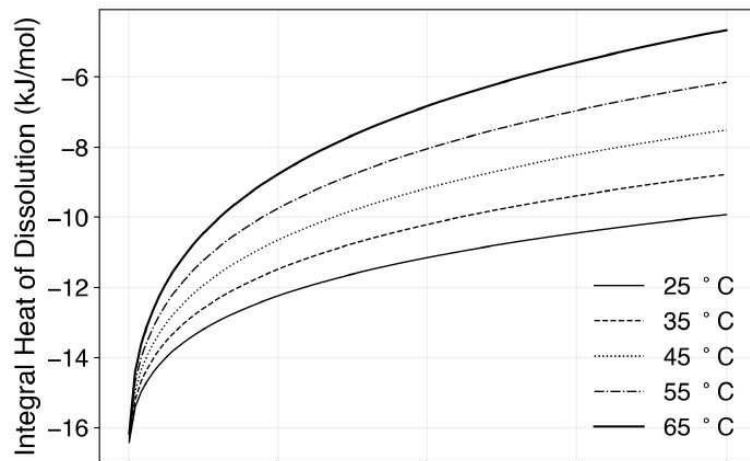
[0179] 이제까지 본 발명에 대한 구체적인 실시예들을 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

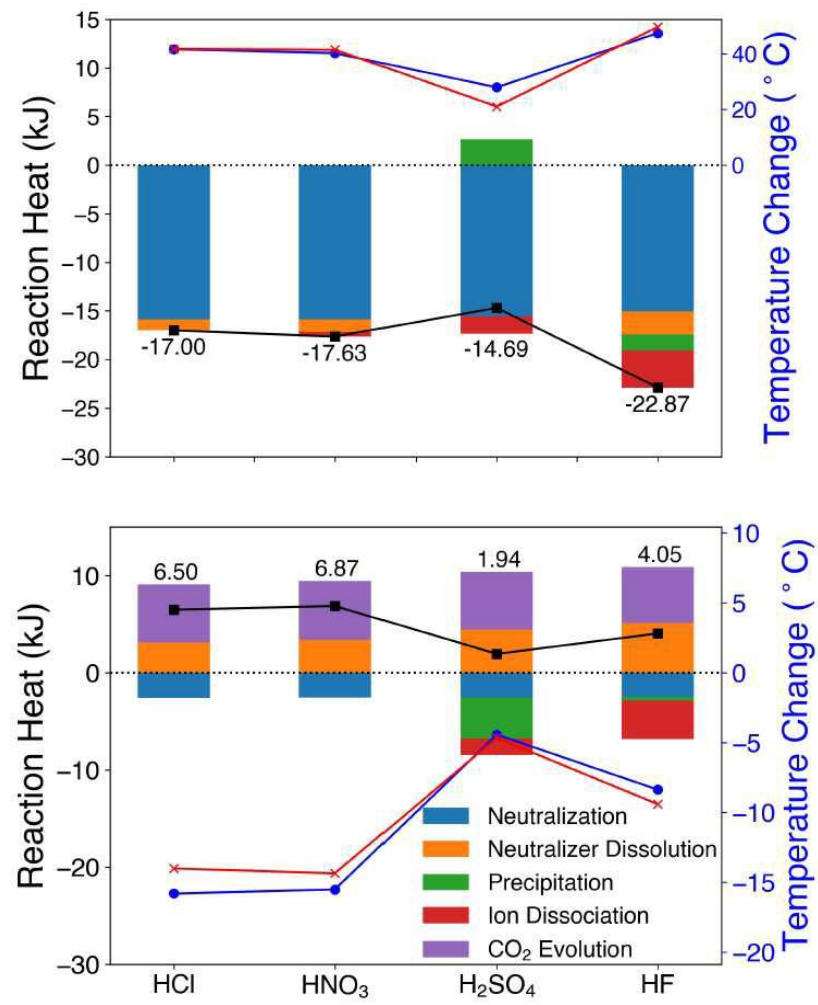
도면1



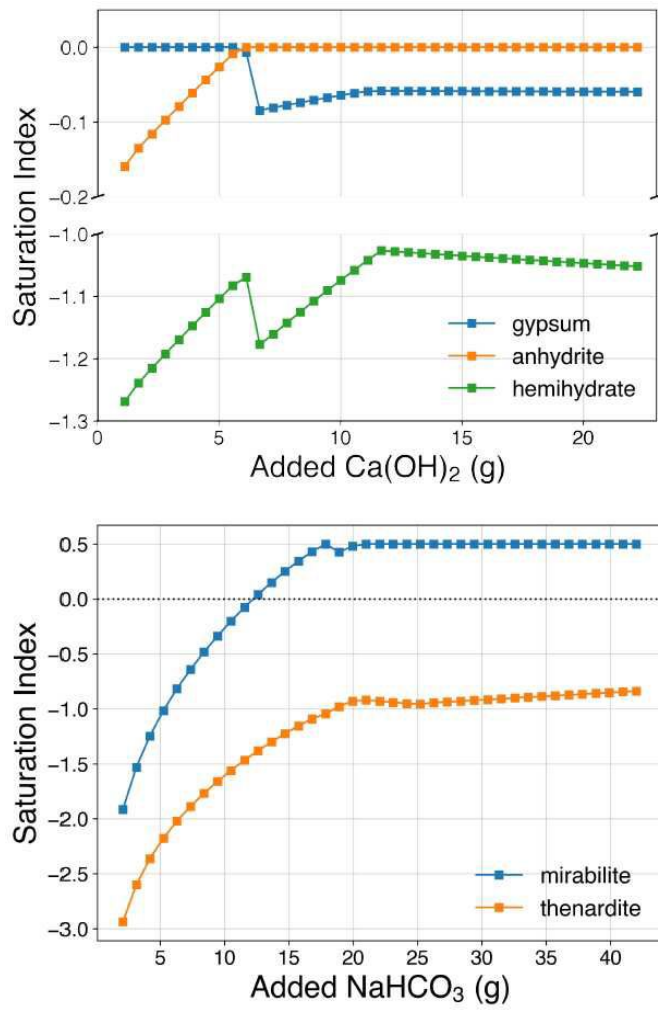
도면2



도면3



도면4



도면5

