

## 중·소형 폐기물소각로 및 배연탈황공정용 홍합(Hard-Shelled Mussel) 패각폐기물 Sorbent 적용에 관한 연구

정 종 현<sup>†</sup>

서라벌대학 생명보건학부

## A Study on Sorbent Application of Hard-Shelled Mussel Waste Shell on the Medium/Small Scale Waste Incinerator and Flue Gas Desulfurization Process

Jong Hyeon Jung<sup>†</sup>

Division of Biotechnology & Health Engineering, Sorabol College

(Received November 23, 2002; Accepted February 5, 2003)

### ABSTRACT

The objective of this study is to investigate the waste recycling possibility, practicability, economic efficiency and acid gas sorbent use of the hard-shelled mussel. This study is to investigate the hydration/calcination reaction and fixed bed reactor. The physical-chemical characteristics of the hard-shelled mussel were analyzed by ICP, SEM-EDX, BET and pore volume. Thus, the results could be summarized as follows; Hard-shelled mussel can be used as iron-manufacture and chemical sorbents considering more than 53.7% of the mussel is lime content. The SO<sub>2</sub> removal efficiency of the hard-shelled mussel after calcined hydration increased thirty times as a result of the higher pore size, specific surface area and pore volume. Also, the CaO content, pore volume, pore size distribution and specific surface area greatly influenced the SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> removal reactivity. The optimum particle diameter average of hard-shelled mussel was  $\pm 100$  mesh, which was applied to the sorbent on the medium/small scale waste incinerator and flue gas desulfurization processes.

**Keywords:** Hard-shelled mussel, Sorbent, Flue gas, Desulfurization, Waste incinerator

### I. 서 론

1970년 이래로 우리 나라는 산업의 고도화, 급속한 경제개발, 인구증가 및 소득수준의 향상 등으로 인하여 국내 산업활동이 급속하게 증가하게 되었으며, 이로 인해 많은 1·2차 환경오염을 유발되고 있다. 우리 나라 뿐만 아니라 전 세계적으로도 환경오염에 대한 위기의식이 확산되고 실정이며, 특히 환경오염을 해결하기 위한 대책은 지역과 국가를 초월하여 지구 전체의 관심사로 대두되고 있으며, 과거의 국지적인 환경오염 현상에서부터 범세계적인 기상이변, 지구온난화, 엘니뇨 및 라니냐, 산성비, 오존층파괴, 사막화현상 및 해양오염

등에 이르기까지 다양한 형태로 대두되고 있는 실정이다. 따라서 한번 발생된 대기·수질·폐기물오염 유발물질을 단순히 1차적으로 폐기처분하는 방법보다는 2차적으로 재가공 처리법, 에너지와 자원의 소비를 줄이도록 유도, 폐기물 재활용하는 기법에 적용, 환경오염물질의 발생을 최소화하는 방법 등으로의 전환이 필요한 실정이다.<sup>1-5)</sup>

한편, 우리 나라 남해안 일대에는 해양 양식업의 부산물로 다량의 굴(oyster) 및 홍합(hard-shelled mussel) 등이 발생하고 있으며, 다량의 해양폐기물과 패각은 일반폐기물로서 어민들이 처리하여야 하나 매립지 확보, 패각의 수거와 운반비 등 비용과다로 효과적인 처리가 불가능한 실정이며, 이러한 해양폐기물은 남해안을 비롯한 해안지역에 야적되어 연안여장의 오염, 공유수면 관리상의 지장, 자연경관의 훼손 및 보건 위생상의 문제 등 많은 환경문제를 야기하고 있다. 해양폐기물의

<sup>†</sup>Corresponding author: Division of Biotechnology & Health Engineering, Sorabol College  
Tel: 82-54-770-3500, Fax: 82-54-748-5621  
E-mail : airgas@serabol.ac.kr

근본적인 처리방법으로 패각을 가열 및 분쇄하여 산성 토양 중화용 알칼리 비료로 사용되고 있으며, 양계용 사료, 드링크계의 식품 첨가물 및 플라스틱 경화제 등으로 일부 이용되고 있다. 또한, 피부미용 활용분야 및 산업폐수처리에 관한 연구가 부분적으로 이루어지고 있으나,<sup>6,8)</sup> 해양폐기물 중 홍합(hard-shelled mussel)을 소각로 및 탈황공정용 sorbent로 활용하기 위한 기초 연구는 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 해양폐기물중 남해안 지역에 다량 버려지는 홍합(hard-shelled mussel)을 재활용하기 위한 기초연구의 일환으로 각종 물성분석장치를 이용하여 sorbent로 활용하기 위한 기초연구를 수행하였다. 또한, 소성 및 수화반응 장치를 이용하여 홍합(hard-shelled mussel)의 물성치를 파악하였으며, 중·소형소각로 및 배연탈황 sorbent로의 활용 가능 여부를 조사하였다.

## II. 연구 방법

### 1. 시료 및 분석

본 연구에 사용된 홍합(hard-shelled mussel)은 경남 진동지역에서 양식되는 것을 시료로 사용하였으며, 물성분석에 앞서 껍질 외부의 이물질들을 제거한 뒤 작업

용 몰탱크에서 시료의 세척작업을 수행하였다. 충분히 자연 건조된 시료는 Jaw Crusher로 1차 분쇄한 후, ball mill로 2차 분쇄하였으며, U.S Standard Mesh를 이용하여 입자를 체거름하여 데시케이터 속에서 보관한 시료를 표준시료로 사용하였다. 시료의 특성을 파악하기 위해 ICP, SEM-EDX, BET, pore volume 등 여러 가지 방법을 이용하였다. Sorbent의 특성분석 중에서 원소의 성분분석을 위해 유도결합 플라즈마 원자흡광 분광기(Inductively Coupled Plasma Model ICPS-7500 Shimadzu, Japan)를 이용하여 실험하였다.

홍합(hard-shelled mussel)의 표면 미세조직을 보기 위하여 EDX(Energy Dispersive X-ray)가 부착된 주사 전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM, 日本電子社, JEOL superprobe JSM-5400)을 이용하였다. 홍합(hard-shelled mussel)의 표면적은 BET 측정방법(Micromeritics Co., ASAP 2010C)으로, 진공도  $1 \times 10^{-3}$  torr, 180°C에서 수증기 등을 제거하기 위해 2시간 동안 전처리한 후 Brunauer 등(1993)의 30% N<sub>2</sub>-70% He가스를 이용한 single point technique BET방법을 이용하여 분석하였다. Sorbent의 결정상태 및 반응 전·후의 생성물을 확인하기 위하여 X-ray 회절기(XRD, Siemens D500)를 이용하였으며, X-ray 회절기의 조업 조건으로는 시료를 미세하게 분쇄(<325 mesh)한 후

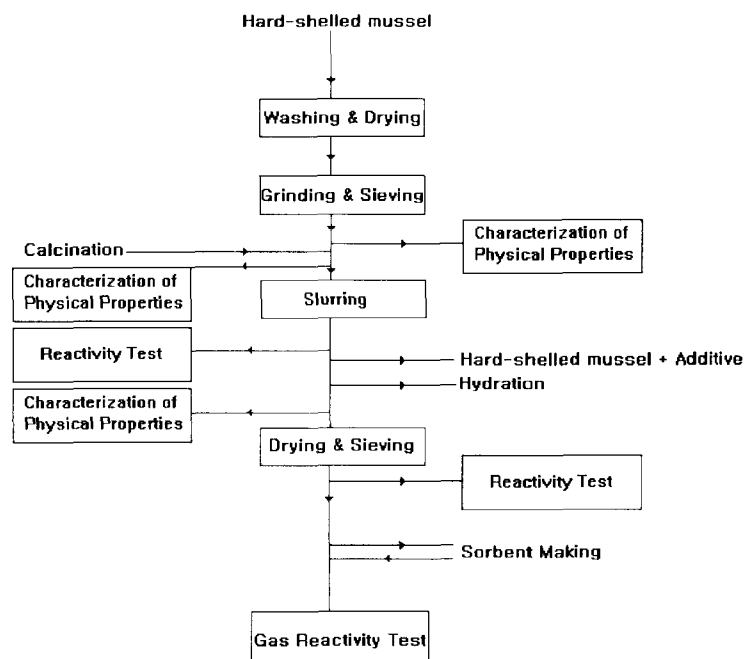


Fig. 1. Flow diagram of physicochemical characterization according to hard-shelled mussel sorbent making.

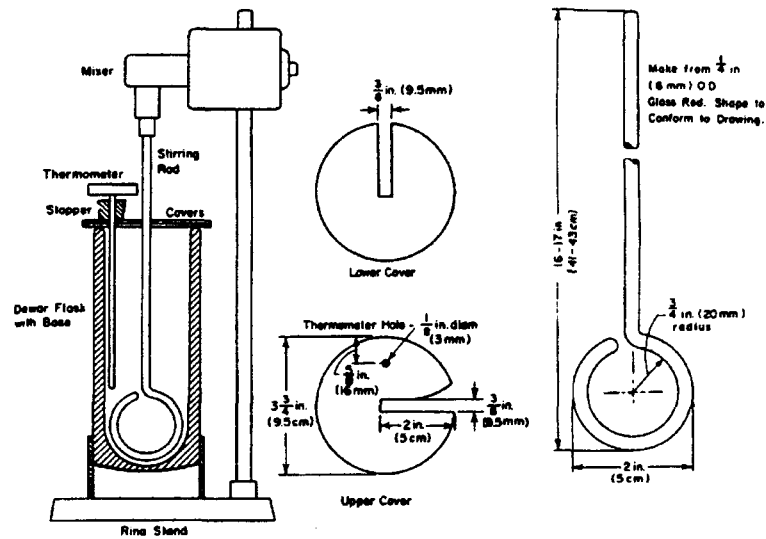


Fig. 2. Experimental apparatus of alkali sorbent hydration system.

X-ray관 30 kV, 20 mA, 그리고 scan speed 2°/min에서 작동되었고 2θ 범위는 10-80°에서 분석하여 크로마토그램을 얻었다.<sup>6-8)</sup>

## 2. 실험장치 및 실험방법

홍합(hard-shelled mussel)을 소각로 및 배연탈황 sorbent로 제조하기 위하여 여러 단계의 전처리과정을 수행하였으며, Fig. 1에 실험과정의 세부흐름도를 작성하여 기술하였다. Fig. 2에서는 수화조건의 변화에 따른 최적의 sorbent를 제조하기 위한 실험장치를 나타내었으며, 분쇄된 홍합(hard-shelled mussel)을 항온조에 넣고 24시간 동안 수화시켰으며, drying oven에서 건조시킨 후 다시 물성치를 2차 분석하였다. 한편, 소각로 및 탈황공정에서 반응제로 주로 이용되는 시료의 반응 특성을 조사하기 위하여 EPRI(1988)가 제시한 방법<sup>9)</sup>에 의해 sorbent 제조하였다.

한편, 홍합(hard-shelled mussel)은 배가스 중의 SO<sub>2</sub> 제거효율 및 탈질 성능을 측정하기 위하여 고정층 형태의 반응기에서 실험을 수행하였으며, 반응기는 내경 25 mm, 높이 250 mm인 stainless steel 관으로서, 반응기 내에는 하부로부터 150 mm 지점에 소결금속체의 필터를 설치하였다. 모사가스의 흐름을 균일하게 하고 시료의 압축되는 현상을 방지하기 위하여 시료와 quartz sand(Aldrich社, 50-70 mesh)를 일정한 비율로 혼합하여 소결금속체 필터 위에 충전하였다. 반응기의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 온도조절기와 열전대를 이용하여 air bath 내부의 온도를 0~300°C까지

±1°C 범위로 조절하였다. 반응기에 유입되는 가스는 SO<sub>2</sub>, NO, 공기 및 N<sub>2</sub>가스로 구성된 모사가스로서 MFC(Brooks Ins.)를 이용하여 유량을 3.0 l/min로 조절하였다. 반응기 내의 습도를 일정하게 유지하기 위하여 syringe pump(Kd scientific, Model: 100 series)를 이용하여 물을 주입하였으며, 증발기를 통과하면서 180°C에서 완전히 증발되어 증기상태로 공급시켰다. 반응기 내부의 수분을 측정하기 위하여 thermohygrometer (DAGATRON, Model: 1701)를 반응 후 가스 배출구에 설치하여 수분농도를 측정하였다. 반응후의 가스는 응축기와 CaSO<sub>4</sub>를 충전한 칼럼을 통과시켜 수분 및 분진을 완전히 제거한 후 분석기 유입구에 설치된 유량계를 통해 정해진 유량을 분석기에 공급하였으며, 개략적인 실험장치는 Fig. 3에 나타내었다.

반응기 내부에는 홍합(hard-shelled mussel)을 충전한 후 질소가스를 주입하여 산소를 제거하였으며, 모사가스와 습도를 동일하게 유지하기 위하여 정상상태가 유지될 때까지 일정농도의 수분과 질소가스를 주입하였다. 이와 함께 3-way 밸브를 이용하여 NO, SO<sub>2</sub>, 공

Table 1. Hydration experimental variables and conditions

Experimental variables		Experimental conditions
Sorbent making condition	Hydration time (hr)	12, 24
	Hydration temp. (°C)	80, 90
	Slurrying velocity (rpm)	200
	Sorbent drying time (hr)	24

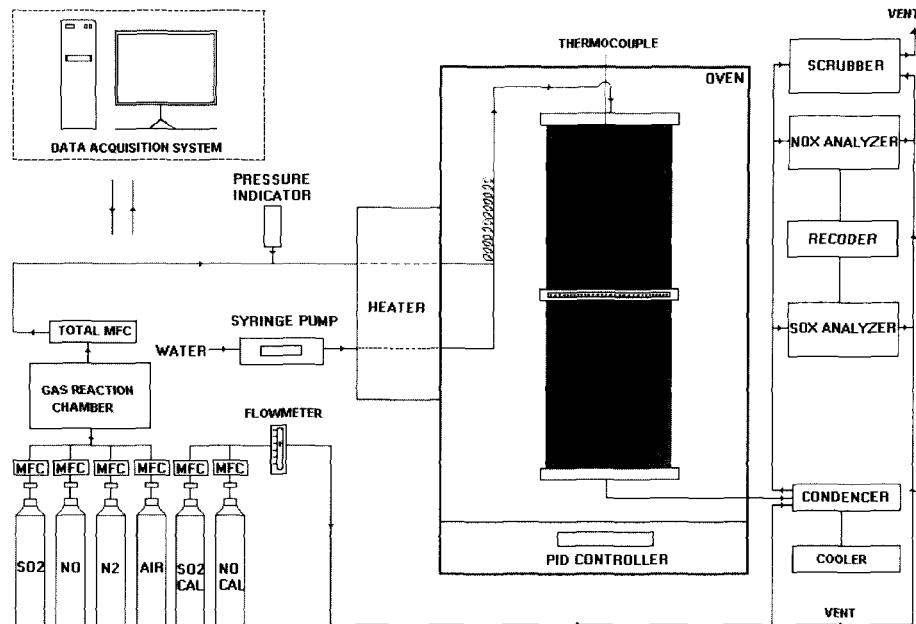


Fig. 3. Schematic diagram of the packed-bed experimental apparatus.

기 등의 가스를 주입하여 모사가스의 농도를 조절하였으며, 모사가스의 농도가 일정하게 유지되면 실험을 시작하였다. SO<sub>2</sub>는 Chung Engineering사의 IR type의 SO<sub>2</sub> Analyzer를 사용하였고, NO, NO<sub>x</sub> 및 NO<sub>2</sub>를 분석하기 위해서 Thermo Environmental사의 Chemiluminescent type의 NO-NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> Analyzer (Model : 42C, USA)를 이용하였으며, O<sub>2</sub>와 다른 합성 가스를 분석하기 위하여 Eutron(Model : Italy) gas analyzer를 이용하였으며, SO<sub>2</sub> 및 NO<sub>x</sub> 제거반응 실험 변수 및 실험조건은 Table 2에 나타내었다.

Table 2 Experimental variables and conditions

Experimental variables	Experimental conditions
SO <sub>2</sub> conc. (ppm)	1800
NO <sub>x</sub> conc. (ppm)	250
O <sub>2</sub> conc. (%)	6
Reaction temp. (°C)	150
Water content (%)	10
Sorbent amount (g)	1, 2
Particle size (mesh)	-40 + 60, -100 + 115, -200 + 250, -325 + 400
Sorbent	- Pyung-Hae limestone(PH) - Hard-shelled mussel(h-s-m) - Calcined hydration PH - Calcined hydration hard-shelled mussel

### III. 결과 및 고찰

#### 1. Sorbent 물성분석 및 특성

현재 남해안 일대는 양식수요의 증가로 인하여 해양 폐기물 중 패각의 발생량이 한해 30여만톤에 달하고 있고, 산지에 그대로 방치되어 여름에는 심한 악취를 내고 있지만, 매립지 확보, 패각의 수거와 운반비 등 비용과다로 효과적인 처리가 불가능한 실정이다.<sup>6,8)</sup> 해양 폐기물인 홍합(hard-shelled mussel)은 살아 있는 생명체가 만든 외부 각질로서 석회석과는 생성과정에 큰 차이를 보이고 있다. 특히 홍합(hard-shelled mussel)은 홍합과에 속하는 조개이며, 껍데기의 길이는 13~14 cm 내·외이고, 높이는 6~8 cm 정도이며 쉼개모양을 나타내고 있다. 외부의 껍질은 검은 갈색을 나타내고 있으며, 앞끝은 가늘고 뾰족하며 꼭대기는 앞끝에 있다. 또한, 뒷등 가장자리는 길고 비교적 곧은 편이며, 뒷부분 가장자리는 완만하게 만곡되었거나 약간 만입되어 있다. 홍합(hard-shelled mussel) 겉면은 흑색의 광택이 있는 각피로 덮여 있고, 내면은 강한 진주광택을 띠며, 꼭대기 밑에는 몇 개의 작은 이가 있다. 안쪽부분은 진주빛을 띠고 있고, 내부의 살은 붉은빛을 나타내는 살아 있는 생명체이다. 특히, 자연상태의 홍합(hard-shelled mussel)은 외부의 먹이사슬 상위자의 공격을 피하기 위하여 암초에 족사(足絲)를 붙여 생활하고 있으

며, 어린 개체군에서는 수컷이 많고 큰 개체군에서는 암컷이 많은 것으로 보고되고 있다. 한편, 홍합(hard-shelled mussel)은 한국, 일본, 중국 북부 등지에 분포하고 있다. 우리 나라에서는 남해안 일대에서 가두리양식 및 굴양식과 함께 대표적인 양식종의 형태를 보이고 있으며, 지역에 따라 홍합, 참담치, 담채(淡菜), 담치, *Mytilus coruscus*, 이패(貽貝), 해패(海蜆) 등으로 불려지고 있다.

Table 3과 Table 4에서는 부산대학교 기초과학지원센

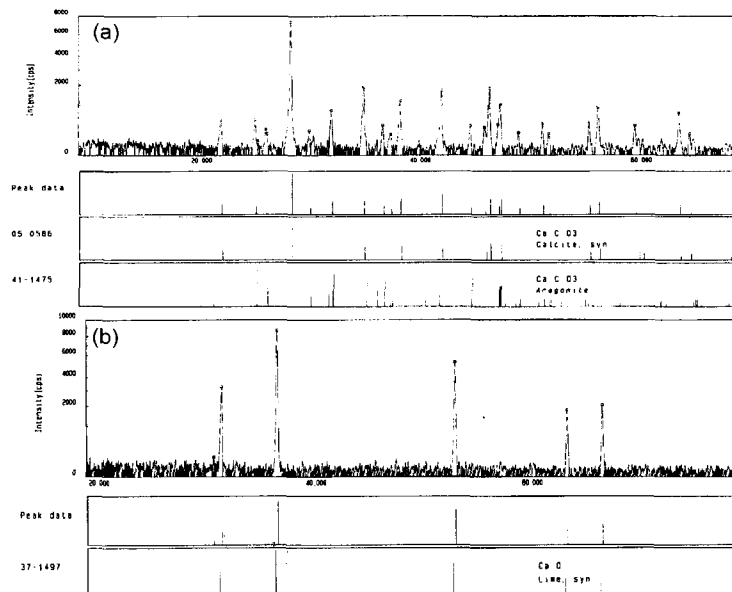
터 및 한국화학검사소에서 분석 의뢰한 홍합(hard-shelled mussel)의 플라즈마 원자흡광분광기 분석결과를 나타내었다. 홍합(hard-shelled mussel)은 생명체가 만든 것으로 주성분은 CaO로 53.7% 정도이며, 그외에 MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등도 소량 함유되어 있으며, 껍질은 일정한 방향의 결을 형성하고 있다. 또한, 얇은 막이 여러겹 둘러 쌓여 있으며, 성장과정에서 해수면의 유기물이 외부에 붙게 된다. 한편, Table 5에서는 이전의 연구<sup>10,11)</sup>를 바탕으로 석회석을 크게 3가지

**Table 3.** Analysis of hard-shelled mussel and Pyung-Hae limestone(wt.%)

Components	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Igloss	Test method
Hard-shelled mussel	0.20	0.13	0.03	53.70	0.33	45.61	KSE
Pyung-Hae limestone(PH)	2.99	0.37	0.61	50.90	1.14	40.5	3071-93

**Table 4.** ICP analysis and composition of hard-shelled mussel(wt.%)

Components	Ca	Mg	Na	K	Mn	Al	Zn	Si	Cu	Pb	Cr	Ni	Cd	Fe	As
Hard-shelled mussel	21.060	55.3	142.7	1.175	1.163	.0497	0.1739	0.008	0.1852	0.432	1.363	0.734	0.076	6.82	0.071



**Fig. 4.** XRD profile with hard-shelled mussel sorbent. (A) hard-shelled mussel fresh, (B) calcined hard shelled mussel.

**Table 5.** Specification of limestone state classification

Specification	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	White chromaticity	Particle diameter
High level	52% ↑	1% ↓	1% ↓	1% ↓	90% ↑	Small powder
Medium level	50~52%	1~4%	1~2%	1% ↓	85% ↑	Small
Low level	50% ↓	4% ↑	2% ↑	1% ↑	85% ↓	Medium

분류법인 고품위, 중품위, 저품위 분류방식으로 구분하였으며, ICP 성분분석과 기타 물성분석을 통하여 석회석의 품위를 결정하였다. 본 연구에서는 이러한 품위별 분류표를 이용하여 홍합(hard-shelled mussel) 입자의 품위별 적용등급을 예측하였으며, 생석회 함량,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  및  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  등의 성분과 입경 및 색도를 판단하였다. 본 연구에서 조사된 성분 분석결과<sup>6,7)</sup> 홍합(hard-shelled mussel)은  $\text{CaO}$  함량이 52%를 상회하였으며  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  및  $\text{Al}_2\text{O}_3$  등 기타 성분들도 중품위 석회석을 상회하는 간접평가 기준치에 도달하였다. 따라서 물성분석에 의한 결과 충분히 석회석을 대체할 수 있는 sorbent로서의 활용 가능성을 확인하였으나, 석고로서의 재활용이 요구되는 색도 부분에서는 원시료가 함유한 짙은 검은색 성분으로 인하여 활용기준치에 미치지 못하는 것으로 확인되었다. 그리고, 색도 부분을 제외한 많은 분야에서 석회석을 대체할 수 있을 것으로 판단되며, 특히 홍합(hard-shelled mussel)을 이용하여 중·소형소각로 및 탈황공정용 sorbent로 제조할 수 있을 것으로 예측된다.

Fig. 4(A)와 (B)에서는 홍합(hard-shelled mussel)의 XRD 분석결과를 나타내었다. 홍합(hard-shelled mussel)은  $2\theta$  값이  $29.35^\circ$  근처에서 최대 상대강도가 나타났으며,  $35.9^\circ$ ,  $39.3^\circ$ ,  $43^\circ$ ,  $47.4^\circ$  등에서  $\text{CaCO}_3$ 를 나타내는 피크가 확인되었으며, 홍합(hard-shelled mussel)의 XRD 분석결과 석회석과 큰 차이를 나타내지 않았다. Fig. 4(B)에서는 소성·수화반응 sorbent로 활용하기 위하여 홍합(hard-shelled mussel)을 소성한 시료의 XRD 분석결과를 나타내었다. 실험결과 소성 후에  $\text{CO}_2$ 의 방출로  $\text{CaCO}_3$ 가  $\text{CaO}$ 로 바뀌어  $2\theta$  값이 약  $37.6^\circ$  근처에서 최대 상대강도를 보이며,  $32.7^\circ$ ,  $54^\circ$  등에서도  $\text{CaO}$ 의 존재를 확인할 수 있었으며, 소성·수화반응 sorbent로 활용하기 위해 필요한  $\text{CaO}$  성분을 충분히 함유하고 있었다. 한편, 이전의 본 연구자에서 조사된 홍합(hard-shelled mussel)과 해양폐기물의 활성화에너지와 반응속도는 각각  $166.51\sim 206.79 \text{ kJ/mole}$ 과  $12.97\sim 17.59 \text{ sec}^{-1}$ 의 범위의 값을 나타내었으며,<sup>6,7)</sup> 기존의 칼슘계 탈황제에 비교하여 홍합(hard-shelled mussel)은 상대적으로 높은 활성화에너지를 요구하였다. 따라서 홍합(hard-shelled mussel)을 소성시키기 위해서는 상대적으로 많은 에너지가 소요될 것으로 예상되며, 소성반응을 원활하게 유지하기 위해서는 소성과정에 이러한 활성화에너지 측정결과를 반영하여야 할 것으로 사료된다.

Fig. 5에서는 홍합(hard-shelled mussel)의 EDX(Energy Dispersive X-ray)가 부착된 주사전자현미경(Scanning

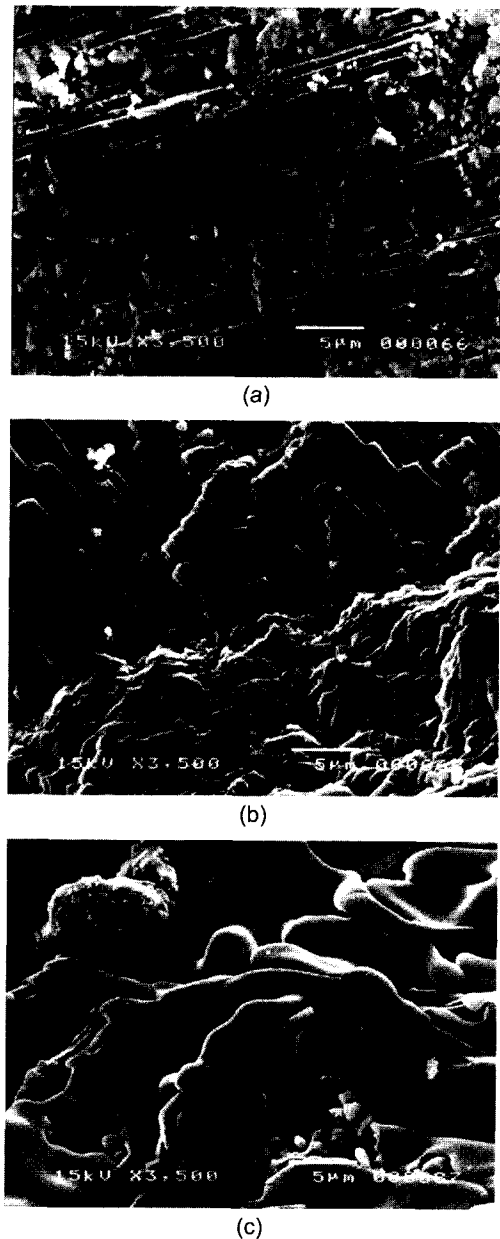


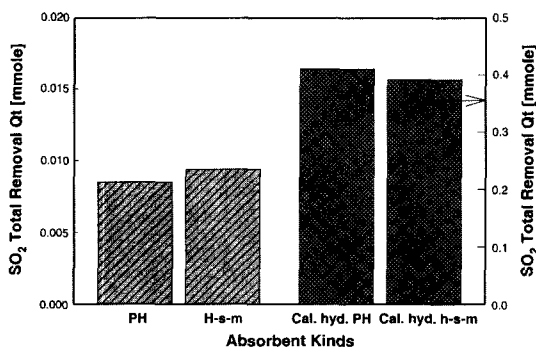
Fig. 5. Comparison of SEM depends on sorbent shape and making methods. (A) Hard-shelled mussel fresh, (B) hydrated hard-shelled mussel, (C) calcined hard-shelled mussel.

Electron Microscopy, SEM)을 이용하여 입자표면의 미세조직을 관찰하여 나타내었다. (A)는 소성 전의 원시료상태, (B)는 수화반응시킨 시료, (C)는 소성반응을 거친  $\text{CaO}$  상태의 시료의 물성변화 과정을 비교하여 나

타내었다. SEM 분석결과를 비교한 결과(A)의 홍합(hard-shelled mussel)은 순수한 탄산칼슘과 유기물질로 구성되어 있고, 껍질 외부표면은 일정한 방향성을 유지하고 있어 다른 해양 패각과 명확하게 구분되어지는 독특한 특성을 가지고 있다. 반면, (B)의 자연상태의 홍합(hard-shelled mussel)을 수화반응시킨 경우에는 시료의 결합정도가 치밀하여 수화반응으로 인한 기공의 변화는 거의 없는 것으로 판단된다. 한편, Table 6에서는 홍합(hard-shelled mussel)의 비표면적과 기공크기를 나타낸 것으로, 소성전과 소성반응 이후의 시료내부의 변화를 Fig. 5(A)와 (C)를 통하여 확인할 수 있었다. 비표면적 측정실험에서 석회석은 소성전 원시료 상태의 비표면적이  $2.15 \text{ m}^2/\text{g}$ , 소성반응 후의 비표면적이  $2.52 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 소성 후의 비표면적이 증가하는 것으로 확인되었으나, 홍합(hard-shelled mussel)의 경우 소성 전이  $2.72 \text{ m}^2/\text{g}$ , 소성반응 이후가  $1.82 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 나타났다. 따라서 홍합(hard-shelled mussel)의 경우 소성전 보다 소성 후가 오히려 기공분포와 비표면적이 감소되는 것으로 조사되었다. 이는 홍합(hard-shelled mussel)의 경우에는 해양 생명체인 관계로 고온에서 소성반응시킨 이후에 신터링현상을 유발하여 기공분포와 비표면적이 줄어드는 것으로 확인되었다.

**Table 6.** Particulate sorbent characteristics of hard-shelled mussel and PH

Sorbent kinds		Hard-shelled mussel	PH
Sorbent characteristics			
Pore volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Fresh sorbent	0.016	0.0192
	Calcined sorbent	0.010	0.0213
Surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Fresh sorbent	2.72	2.15
	Calcined sorbent	1.82	2.52

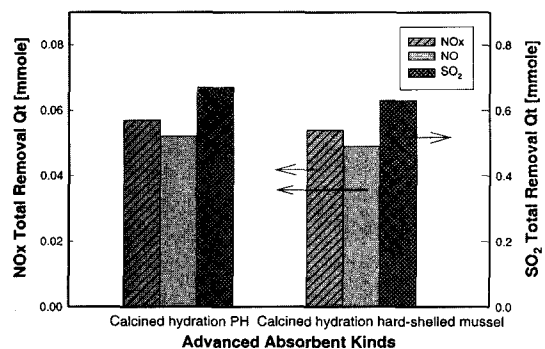


**Fig. 6.** Total removal quantities of  $\text{SO}_2$  according to fresh and calcined hydration sorbent.

## 2. 탈황 및 탈질 반응특성

본 연구에서는 이전 연구의 실험조건을 바탕으로  $\text{SO}_2$ , air 및  $\text{N}_2$ 가스를 이용한 기초실험 조건을 반응온도  $150^\circ\text{C}$ ,  $\text{SO}_2$  유입농도 1800 ppm,  $\text{O}_2$  농도 6%, 모사가스 수분함유량은 10 vol%로 설정하여 baseline condition 실험을 수행하였다.<sup>6,7,12,13</sup> Fig. 6에서는  $\text{SO}_2$ 의 유입농도 1800 ppm, 반응온도  $150^\circ\text{C}$ , 모사가스중 수분함유량 6%를 기준으로 하여 평해 석회석(Pyung-Hae : PH), 홍합(hard-shelled mussel : h-s-m) 원시료, 소성·수화반응된 PH(Cal. Hyd. PH), 소성·수화반응된 홍합(Cal. Hyd. h-s-m)을 이용하여 탈황실험을 수행하였다. PH의  $\text{SO}_2$  제거량은 0.0085 mmol, PH는 0.0094 mmol, 소성·수화반응된 PH는 0.41 mmol, 소성·수화반응된 홍합은 0.391 mmol이었다. 이전의 연구<sup>1-3</sup>에서  $900^\circ\text{C}$  이상에서 완전히 소성된 시료는 부분적으로 소성된 시료에 비하여 반응속도가 증가되는 것으로 나타났으며, 가스 반응성은 소성시료의 반응성 증가에 기인하는 것으로 예측된다. 또한, Table 3과 Table 4에서 조사된 홍합(hard-shelled mussel)의 CaO 함량 및  $\text{SiO}_2$  함량이 소성 및 수화반응 이후에도 탈황 반응을 결정하는 중요한 인자로 작용하는 것으로 사료된다. 따라서 홍합(hard-shelled mussel)을 소성 및 수화반응시킨 경우의 반응속도는 소성반응을 수행하지 않은 시료에 비하여 반응속도가 증가하게 되며, sorbent 제조과정 중에 기공분포와 BET 비표면적이 증가하게 되어  $\text{SO}_2$ 와의 가스 반응성 및 제거효율이 향상되며,  $\text{SO}_2$ 의 제거량 또한 증가하는 것으로 확인되었다.

Fig. 7에서는 소성·수화반응된 홍합과 PH를 황산화물과 질소산화물의 제거 반응성을 확인하기 위하여 흡수제의 산지별 특성을 확인하였다. 모사가스중 수분함유량 10%,  $\text{SO}_2$ 의 유입농도 1800 ppm, NO의 농도



**Fig. 7.** Total removal quantities of  $\text{SO}_2$  and NOx according to calcined hydration sorbent.

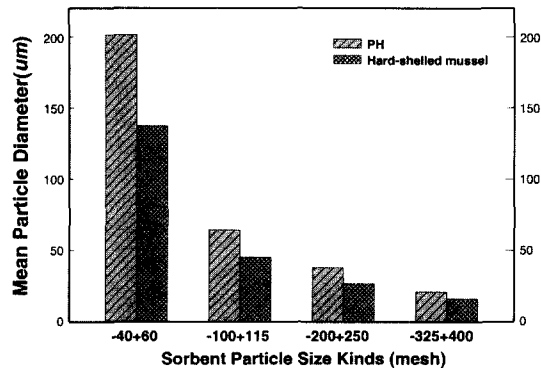


Fig. 8. Variation of mean particle diameter as function of particle size kinds with different sorbent.

250 ppm, 가스반응기 내부온도 150°C, 가스유량 3 l/min을 기준으로 하였다. 실험에서 소성·수화반응된 PH 1 g에 20분간 제거된 SO<sub>2</sub>, NO, NOx의 제거량은 0.67, 0.052, 0.057 mmol이었으며, 소성·수화반응된 홍합 1 g의 제거량은 각각 0.63, 0.049, 0.054 mmol이었다. 따라서 소성·수화반응 시킨 뒤 소석회로 전환하여 실험을 수행한 결과, 20분간 제거된 SO<sub>2</sub>, NO, NOx의 제거량 중 PH와 홍합이 비슷한 제거량을 나타내었다. 홍합(hard-shelled mussel)은 살아 움직이는 생명체에 의해 만들어진 유기물임에도 불구하고 외부껍질부분의 입자 구성성분은 무기물인 석회석의 성분과 크게 차이가 나지 않음이 확인되었다.

Fig. 8에서는 PH와 홍합(hard-shelled mussel) 입자를 40/60, 100/115, 200/250, 325/400 mesh로 구분하였으며, 각 크기별 입자의 평균입경을 분석하였다. 반건식 분무흡수공정에 이용될 흡수제로의 조건 중에서 중요한 것은 먼저 입자의 평균직경이며, 시료의 반응성, 수분함유량, 온도, 발생열의 분산 등은 반응공정에 많은 영향을 주는 중요한 변수이다. 특히 수분 함유량과 입자의 비표면적은 반건식 분무흡수공정에서 매우 중요한 요소로서 반응에 필요한 이온을 생성하는 용해과정이 입자표면에서 일어나기 때문에 중요시되고 있다. Fig. 8에서 비교된 40/60 mesh와 325/400 mesh PH와 홍합(hard-shelled mussel)의 평균 입자직경은 약 10배의 차이를 나타내었으며, 특히 입자크기가 감소함에 따라 기공분포 및 비표면적이 증가함을 보여주고 있다. 이러한 결과는 입자의 크기가 증가함에 따라 비표면적이 감소하여 산성가스와 흡수제와의 반응접촉면적이 감소하게 되어 결국은 제거하려는 오염가스의 제거효율에 영향을 미치게 되며,<sup>7,14,15)</sup> 건식 및 반건식 분무흡수공정에 이용될 흡수제로서의 조건중에서 입자의 평균

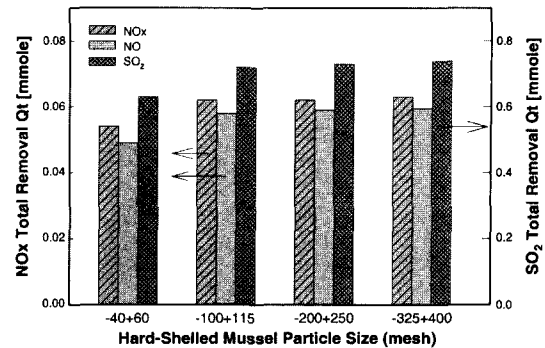


Fig. 9. Total removal quantities of SO<sub>2</sub> and NOx according to calcined hydration sorbent particle size.

직경이 중요한 변수임을 확인할 수 있었다.

Fig. 9에서는 홍합(hard-shelled mussel) 입자의 최적 조업 조건을 확인하기 위하여 시료를 크기별로 나누었으며, 고정층 반응기에서 탈황 및 탈질실험을 수행하였다. SO<sub>2</sub>의 유입농도 1800 ppm, NO의 농도 250 ppm, 가스반응기 내부온도 150°C, 모사가스중 수분함유량 6%를 기준으로 하였다. 실험에서 소성·수화반응된 홍합(40/60 mesh) 1 g에 제거된 SO<sub>2</sub>, NO, NOx의 제거량은 0.63, 0.049, 0.054 mmol이었으나, 100/115 mesh 1 g의 제거량은 각각 0.72, 0.058, 0.062 mmol로 다소 증가하는 것으로 확인되었다. 따라서 홍합 입자크기가 미세한 입자의 경우에는 유해가스와의 접촉면적이 증대되므로 반응이 신속하게 이루어지고, 반응성이 향상되는 것으로 조사되었으며, 특히 SO<sub>2</sub>, NO, NOx와의 반응접촉면적이 증가하게 되어 황산화물 및 질산화물의 제거효율에 영향을 미치는 것으로 확인되었다. 또한, 시료입경이 작을수록 반응성의 증가로 인한 구조적 변화와 함께 비표면적 및 유효확산계수가 증가하여 탈황 및 탈질반응성이 증가하게 되는 것을 확인하였다. 그러나, 홍합(hard-shelled mussel)을 200 mesh와 325 mesh로 미세하게 분쇄하여 탈황 및 탈질실험을 수행한 결과에서는 예상과 달리 SO<sub>2</sub> 및 NOx의 제거량이 급격하게 증가하지는 않은 것으로 조사되었다. 이는 Fig. 8에서 확인된 입경별 평균 입자직경을 분석한 결과, 입경이 작아질수록 기공분포가 증대되어 반응성이 향상되기는 하나, SO<sub>2</sub> 및 NOx의 제거량을 급격하게 증가시킬 만큼 입도분포의 차이가 크지 않은 것으로 확인되었다. 따라서 시료를 일정크기 이하로 분쇄하는 과정에 소요되는 비용을 감안할 때 무한정 입자를 물리적으로 분쇄하여 제거효율을 상승시키는 공정은 피해야 할 것으로 판단된다. 또한, 이러한 점을 감안하여 볼 때 폐기물자원의 재활용 및 경제성을 감안하여 중·소



형소각로 및 탈황공정용 sorbent로 활용되는 홍합(hard-shelled mussel) 입자크기는 100 mesh 전·후가 적합한 것으로 사료된다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 우리 나라 남해안 일대에서 양식되고 있는 홍합(hard-shelled mussel) 폐각을 재활용하기 위한 연구의 일환으로 물성 및 기초실험을 수행하였으며, 이를 바탕으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 해양 생명체로부터 생성된 홍합(hard-shelled mussel)은 CaO 함량이 52%를 상회하였고, 대부분 칼슘성분( $\text{CaCO}_3$ )으로 이루어져 있으며, 품위별 구성성분을 비교한 결과 중·소형소각로 및 탈황공정용 sorbent로서의 활용 가능성을 확인하였다. 그러나, 석고 대체제로서 요구되는 색도 부문에서는 원시료가 함유한 짙은 검은색 성분으로 인하여 활용기준치에 미치지 못하는 것으로 확인되었다.

2. 홍합(hard-shelled mussel) 입자크기가 미세한 입자의 경우 가스와의 접촉면적, 표면형상 및 기공분포가 증대되므로 반응이 신속하게 이루어지고, 황산화물 및 질소산화물의 반응성이 더 좋아지는 것으로 나타났으나, 일정크기 이하로 분쇄된 시료에서의 물리적 분쇄만으로 인한 탈황 및 탈질 제거성능의 급격한 향상은 없는 것으로 확인되었다.

3. 일정크기 이하로 분쇄하는 과정에 소요되는 비용을 감안할 때 무한정 입자를 물리적으로 분쇄하여 제거효율을 상승시키는 공정은 피해야 할 것으로 판단되며, 폐기물자원의 재활용 및 경제성을 감안하여 중·소형소각로 및 탈황공정용 sorbent로 재활용되는 홍합(hard-shelled mussel) 입자크기는 100 mesh 전·후가 적합한 것으로 사료된다.

#### 참고문헌

1. Korea Institute of Energy Research(KIER) : Development of elemental technologies for the emission control. KIER-972116, 1997.
2. KIER : Development of elemental technologies for the emission controls(III). KIER-992405, 1999.
3. KIER : Development of advanced technology for removal of Environmental pollutants from flue gas. KIER-966405/1, 1996.
4. (사)한국소각기술협회 : 생활폐기물 소각로에 대한 현황조사 및 Database화 조사연구. 1-66, 2000.
5. (사)한국폐기물학회 : 폐기물소각 및 폐열 재활용 기술. 41-125, 2001.
6. 정종현, 손병현, 김영식, 이형근, 오광중 : 배연탈황공정에 이용하기 위한 흡수제 반응특성-폐貝殼/석회석 흡수제 특성 및 소성반응에 관한 연구-. 대한환경공학회지, **21**(1), 53-66, 1999.
7. 정종현, 조상원, 김영식, 이형근, 오광중 : 폐기물소각로와 배연탈황공정에 이용하기 위한 흡수제 수화반응 측정(I)". 한국환경위생학회지. Soc., **25**(1), 10-21, 1999.
8. Jong-Hyeon Jung, Byung-Hyun Shon, Kyung-Sun Yoo, and Kwang-Joong Oh : Physicochemical characteristics of waste sea shell for acid gas cleaning absorbent. *The Korean Journal of Chemical Engineering*, **17**(5), 585-592, 2000.
9. EPRI : FGD chemistry and analytical methods handbook. EPRI report, CS-3612, 1988.
10. 채영배 : 국내산 석회석의 정제 특성연구. 석고·석회 심포지엄, 53-63, 1998.
11. 류필조 : 석회석 및 석회의 최근동향. 석고·석회 심포지엄, 11-23, 1998.
12. Yuan C. S. : Simultaneous collection of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$  via spray drying -Using sodium-based and calcium-based sorbents with select additives. Ph.D. Dissertation, Illinois Univ., U.S.A., 1990.
13. Ruiz-Alsop, Rosa Nery : Effect of relative humidity and additives on the reaction of sulfur dioxide with calcium hydroxide. Ph.D. Dissertation, Texas Univ., U.S.A., 1986.
14. Blythe, G. M., Davidson, J. M., Peterson, J. R. and Rhudy, R. G. : Pilot-scale testing of spray dryer/pulse-jet fabric filter FGD technology for medium- and high-sulfur coal applications.  $\text{SO}_2$  Symposium, Boston, MA, 1993.
15. Blythe, G. M., Lepovitz, L. R., Rhudy, R. G. and Carr, R. C. : Results of EPRI's high sulfur test center spray dryer/pulse-jet fabric filter pilot tests.  $\text{SO}_2$  Control Symposium, New Orleans, Louisiana, 1990.

1. Korea Institute of Energy Research(KIER) : Develop-