J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 34, No. 2. June, 2017. 289~295
ISSN 1225-9098 (Print)
ISSN 2288-1069 (Online)
http://dx.doi.org/10.12925/jkocs.2017.34.2.289

탈질 스크러버 폐 세정액에 포함된 질안석회 추출을 위한 응집제 적용 연구

이헌석[a] · 송운호[a†]

[a](주)에프테크

(2017년 5월 15일 접수: 2017년 6월 5일 수정: 2017년 6월 20일 채택)

Study on Coagulant Application for Calcium Ammonium Nitrate Extraction of Denitrification Scrubber Waste Cleaning Solution

Hyun Suk Lee[a] · Woon Ho Song[a†]

[a]*F-tech Corp.*

(Received May 15, 2017; Revised June 5, 2017; Accepted June 20, 2017)

요 약 : 현 국제해사기구(IMO)에서의 선박엔진에서 발생되는 NOx와 SOx 등의 연소 가스 배출에 대한 규제 강화에 따라, 발트 해 연안을 지나는 모든 선박들은 배출되는 연소가스 저감장치를 장착해야 된다. 국내에서도 IMO의 규제에 따른 NOx와 SOx를 저감장치를 개발하고 있으며, 그중에 대표적인 장치인 Scrubber는 세정액으로 암모니아수와 요소수를 사용하게 되고 사용된 폐 세정액에는 NOx와 SOx와 반응한 질산암모늄과 황산암모늄이 포함되어 있다. 본 연구에서는 폐 세정액이 포함하고 있는 유용한 부산물을 유기용매를 사용하는 염석법을 적용하여 회수하였다. 질산암모늄과 황산암모늄의 회수방법과 질안석회를 추출 후 회수된 부산물의 정성분석을 위하여, FT-IR 분석을 통하여 물질의 정성적 특성과 화학적 조성을 평가해 보았다. 한편 응집제를 투입하여 질안석회를 침전시켜 비료상의 물질로 회수하였다. $FeSO_4$ 응집제와 $CaCl_2$를 응집보조제로 사용하고 입자의 크기를 키우기 위해 $CaCO_3$를 사용하였다.

주제어 : 국제해사기구, 폐세정액, 응집제, 질산암모늄, 질안석회

Abstract : The International Maritime Organization (IMO) in accordance with the regulations with respect to the combustion gases, such as NOx, SOx generated by the marine engine. The combustion gases must be equipped with a device to reduce emissions from all ships passing through the Baltic SECAs. In Korea, the International Maritime Organization (IMO) and the development of a device for NOx, SOx reduction. Scrubber is used in the ammonia water and the Urea solution in the waste water. The waste water containing ammonium nitrate and ammonium sulfate, react of the NOx and SOx gas. In this study, the recovery of by-product, which contains the waste water was used as an organic solvent extraction method of salting out. Ammonium nitrate and ammonium sulfate, the recovery process. A qualitative analysis of the

†Corresponding author
(E-mail: uhsong@f-tech.ne.kr)

collected by-product FT-IR analysis. Through the elemental analysis and SEM-EDS, characteristic evaluation was performed with an impurity.

Keywords : Calcium ammonium nitrate, Ammonium nitrate, CAN, Extraction, Scrubbing, IMO

1. 서 론

국제해사기구(IMO)에서의 질소산화물 규제는 디젤기관(130 kW초과)이 설치된 선박에 대하여 Tier I, II, III로 강화되고 있으며 배출규제지역을 항해하는 선박은 2016년부터 Tier I 보다 강화된 Tier III 규제를 받게 된다[1,2]. 디젤기관을 장착한 선박은 SCR이나 Wet Scrubber와 같은 NOx 또는 SOx 제거 장치가 필요적으로 장착되어 있다[3]. Wet Scrubber의 경우 NOx와 SOx를 흡수하기를 위하여 요소수나 암모니아수를 이용하여 흡수시켜 제거하고 있다. IMO에서는 사용한 폐세정액을 정화처리 한 후 선박 밖으로 배출하도록 권장하고 있고, 중수는 공해상에서는 별도의 처리 없이 배출할 수 있다고 규정하고 있다. 배기가스를 흡수한 폐수 또한 규정에 따라 적합한 처리장치를 개발할 필요가 있다. 선박의 방류수는 각종 불순물을 포함하고 있기 때문에 정화하지 않고 해양에 배출되는 경우 해양 오염의 주원인이 될 수 있다[4]. 현재 대형 선박의 경우 폐수의 전처리 장치나 희석장치를 통하여 폐수를 해양에 방류하고 있다. 전처리장치의 경우 전기분해와 응집을 통하여 폐수 처리를 하게 된다. 전기분해와 응집처리의 경우 막대한 전기에너지의 소모와 폐수의 단순처리 이후 배출한다는 단점을 가지고 있다.

암모니아수, 요소수를 사용하는 Wet Scrubber에서 발생되는 폐세정액은 질산암모늄, 아질산암모늄, 황산암모늄을 포함하고 있다[5].

$$NO + NO_2 + 2NH_4{\cdot}H_2O \rightarrow 2NH_4NO_2 + H_2O \quad \cdots\cdots (1)$$

$$2NO_2 + 2NH_3{\cdot}H_2O \rightarrow NH_4NO_3 + NH_4NO_2 + H_2O \quad \cdots\cdots (2)$$

$$SO_4^{2-} + 2NH_3{\cdot}H_2O \leftrightarrow (NH_4)_2SO_4 \quad \cdots\cdots (3)$$

$$SO_2 + 2NH_3{\cdot}H_2O \leftrightarrow (NH_4)_2SO_3 \quad \cdots\cdots (4)$$

위의 메커니즘을 통하여 디젤기관에서 발생되는 폐수상의 NOx, SOx의 제거반응이 나타난다. 폐수 속에 녹아있는 이산화질소(NO_2)가 암모니아(NH_3)와 만나 질산암모늄(NH_4NO_3)과 아질산암모늄(NH_4NO_2)을 생성하게 되고(식 2), 황산이온(SO_4^{2-})과 암모늄이온(NO_3)이 만나 황산암모늄($(NH_4)_2SO_4$)을 생성하게 된다(식 3). 또한 이산화 황(SO_2)과 암모니아(NH_3)의 반응이 아황산암모늄($(NH_4)_2SO_3$)의 형태로 형성 되어 진다(식 4). 형성 물질 중 아질산암모늄과 아황산암모늄의 경우 수용액에서 가열시 분해 반응이 일어난다[7,8].

기존 폐수처리 현장에서는 응집제, 미생물처리, 전기분해와 같은 단순 폐수처리 이후 방류하는 방법을 이용하고 있다. 본 연구에서는 응집제를 이용하여 폐수에 포함되어 있는 질산암모늄을 질안석회로 응집 후 추출하는 방법을 고찰해 보았다. 시험용 응집제로는 황산철($FeSO_4$)을 사용하였다.

한편, 질안계의 비료중 하나인 Calcium Ammonium Nitrate(CAN)는 질안석회라 불리고 질산암모늄(NH_4NO_3)과 탄산칼슘($CaCO_3$)을 혼합하여 합성함으로써 암모니아태 질소와 질산태 질소가 공존하는 비료이다. CAN은 흡습성의 성질을 가지고 있고 물에서 흡열반응을 일으킨다. 비료등급의 CAN으로서의 가치는 10%의 질산태 질소와 10%의 암모니아태질소를 함유하고 있어야 한다. 1920년대 독일에서는 '석회암모니아 초석'으로 제조하기 시작했으며, 현재 대량으로 생산되고 있다. 영국에서는 Nitram사가 '니트로 초크(Nitrochalk)'라는 농업용 비료로 개발하여 폭넓게 사용하고 있다. 본 연구에서는 환경적으로 안정되고, 고체상비료 물질로 활용하기에 적절한 응집제를 사용하여, 폐세정액에 포함하고 있는 이온상 질산암모늄(NH_4NO_3)을 입자상으로 회수하여 각 실험조건별 응집효과를 고찰하였다.

Table 1. Ion Composition of Test Wastewater (unit : ppm)

Component	NH_4^+	NO_3^-	NO_2^-	Cd^+	Pb^+
Concentration	9,940	8,420	921	21	15

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 재료

연구에 사용한 폐세정액은 10 ton 규모의 선박 디젤엔진의 NOx를 제거하기 위해 설치된 용량 10 m^3/min 의 Wet Scrubber에서 발생되는 것으로서 주요 화학적 구성 성분은 Tabel 1과 같다. 이때 de-NOx용 세정수로서는 Table 1에서 볼 수 있듯이 미 반응 암모니아가 9,940 ppm 정도 잔존하고 있으며, 질산 이온이 8,420 ppm 용해되어 있는 것으로 나타났다. 따라서 이온상의 암모니아와 질산을 고체염형태로 응집하기 위한 응집제로서 98% 황산철($FeSO_4$, 대정화금)을 선택하였다. 침전물을 회수하기 위한 응집사이즈를 키우기 위해 98% 탄산칼슘($CaCO_3$, 대정화금)을 부분적으로 첨가해보았다.

2.2. 실험방법 및 분석

입자의 크기를 키우기 위해 $CaCO_3$을 함께 사용하였다. $CaCO_3$의 경우 폐세정액에서 CAN의 합성 성분으로 포함될 수 있게 하였다.

폐세정액에 다량 존재하는 부유입자를 비롯한 불순물을 여과지를 사용하여 제거하였다. 부유물질은 디젤기관의 연소과정에서 발생하는 검댕이(Soot)와 유기물 및 중금속 물질로 질산염 추출 후 불순물을 저해 할 수 있다.

반응조건에 따른 CAN의 합성 효율을 알아보기 위해 다른 조건을 가진 3가지의 용액을 준비하여 실험을 실시하였다. 실험에 쓰이는 용액의 암모니아이온의 농노가 매우 낮음으로 인해 Ammonium Nitrate(AN)를 넣어 CAN의 반응조건을 확인하고자 하였다. 응집제로 쓰인 $FeSO_4$만으로 실험을 진행하던 중 응집이 원하는 만큼 원활하게 이루어지지 않아 $CaCl_2$를 응집보조제로 쓰기로 결정하였다. 또한 pH의 농도를 낮추기 위하여 HNO_3를 사용하였고 반응조건의 변수로는 합성온도에 따른 응집효과, pH에 따른 응집효과, 응집보조제 유무에 따른 응집효과, 교반속도에 따른 응집효과를 확인하기 위한 실험을 진행하였다.

암모늄이온의 회수율은 상등액을 분취하여 IC(DX-500 System, Dionex) 분석함으로써 산출하였고, 침전이 이루어진 CAN의 경우 FT-IR(Spectrum One System, Perkin-Elmer), XRD(D8 Advance, Bruker)를 이용하여 정성분석을 하였으며 SEM-EDX(Stereoscan 440, Leica Cambridge)을 이용하여 형상과 정량 분석을 진행하였다.

본 연구에서는 폐 세정액에 포함되어 있는 부유물질과 유기성 성분을 필터와 활성탄(Activated carbon)을 사용하여 제거한 후, 질산암모늄이온을 입자상 CAN(질안석회)의 형태로 회수하고자 하였다. 이때 반응물로부터 생성되는 침전물의 크기와 회수율, 순도에 영향을 주는 주요인자는 용액의 pH와 반응 교반속도 이므로 pH를 5~11로 변화를 주었으며, 교반속도는 50rpm, 100 rpm으로 각각 시험하였다.

3. 실험결과

3.1. CAN 합성

요소수를 투입하여 NO와 NO_2를 중화반응 시켜 염형태로 제거한다. 이때 과잉 투입되는 암모니아원인 요소수로 부터 용해되어 있는 암모늄이온이 폐수로 배출된다. 본 연구의 시험폐수에는 9,940ppm이 있었고, 동시에 NO_2^- 형태가 921ppm이 검출되어 이를 회수하는 공정을 강구해 보았다. 일산화질소나 이산화질소의 일부가 수분과 접촉하여 질산형태가 되고, 다시 수용액상에서 NO_3^- 이온상으로 존재한다. 폐수속의 부유물질과 유기성 성분을 제거 후 응집제인 $FeSO_4$를 투입하여 암모늄이온과 질산을 고형화시켜 추출하고자 하였다. 하지만 $FeSO_4$만을 이용한 응집반응에서는 응집이 원활하게 이루어지지 않아 침전물의 양이 적고 입자의 크기가 크지 않았다. 이로 인하여 침전물의 양을 늘리고자 응집보조제인 염화칼슘($CaCl_2$)과 입자의 사이즈를 키우기 위해 탄산칼슘($CaCO_3$)사용하여 실험을 하였다.

상온(10℃)에서의 실험결과 $CaCO_3$가 응집이 원활하게 이루어지지 않는 결과를 보였다. 온도에 따른 용해도의 차이를 이용하기 위해 반응온도를 20℃, 30℃로 하여 실험을 진행해 보았다. 온도가 높을수록 $CaCO_3$의 응집효율이 다르게 나왔다. 상온에서는 $CaCO_3$를 육안으로 확인할 수 있었지만 온도가 올라갈수록 $CaCO_3$가 확실히 응집이 된다는 걸 확인하게 되었다.

본 연구에 사용한 폐수의 경우 pH 수치가 약 11~12이였다. pH 수치를 조절해가며 응집효과를 알아보았을 때 $FeSO_4$를 응집제로 쓰게 된다면 8에서 10사이의 pH값에서 응집효율을 확인하고자 하였다.

마지막으로 교반속도에 따른 응집효과를 알아보기 위해 급속교반(10 min, 150 rpm)과 완속교반(30 min, 50 rpm)에서 실험을 진행하였다.

3.2. 반응 온도에 따른 응집효과

온도는 용해도를 결정하는 중요한 요소중의 하나이다. 원활한 응집반응을 위하여 온도를 높여 실험을 진행하였다. 처음 상온(약 10℃)의 환경에서 실험을 진행했을 때 탄산칼슘($CaCO_3$)이 잘 섞이지 않는 현상이 목격 되었고 섞이지 않은 탄산칼슘($CaCO_3$)이 그대로 혼합물에 검출이 되어 CAN합성이 원활하게 이루어지지 않은 상태가 되었다는 것을 알 수 있었다. 좀 더 원활한 응집과 정확한 실험 결과를 위해서 실험 중 수용액상 온도의 변화를 주게 되었다. 약 20℃와 30℃의 온도변화를 주어 실험을 진행한 결과 온도를 높일수록 탄산칼슘($CaCO_3$)의 용해도가 좋아진다는 것을 알 수 있었다. 마지막 30℃에서는 완전용해가 된 사실을 확인 하였고 이런 결과를 통해 온도의 차에 의한 CAN 응집의 결과가 다르게 나올 수 있다는 것을 알 수 있었다.

3.3. pH에 따른 응집효과

Table 2에 응집제로 사용되는 무기화합물을 나열해 보았다. 하수처리장이나 정수장에서 실제로 적용되는 Seed원들이며, 대상 수용액의 pH값과 밀접한 관련이 있다. 본 연구에서 시험한 황산제1철은 pH값이 8에서 10일 때 가장 응집효율이 좋으며, 응집 후 높은 비중으로 침강성이 우수한 것으로 알려져 있다.

NOx를 제거하기 위해 설치된 Wet Scrubber에서 발생된 폐수의 pH값은 11~12이므로 응집효율을 알아보기 위하여 HNO_3를 사용하여 pH를 올리면서 실험을 진행하였다. Fig. 1는 pH에 따라 응집이후 상등액의 질산이온 농도를 이용하여 회수율을 나타낸 것으로 황산 제 1철의 경우 pH 9에서 90% 이상의 질산암모늄을 회수 한 것으로 나타났다.

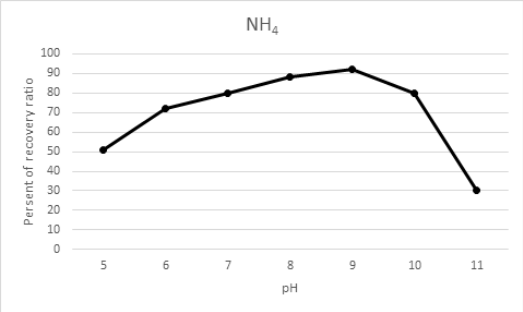

Fig. 1. Ammonium nitrate the recovery rate of the pH.

Fig. 2는 침전 물질의 정성분석을 위하여 FT-IR 분석을 진행한 결과로서 회수 최종 물질인 CAN-ref에서 관찰되는 암모늄기 피크인 3,233 cm^{-1}, 3027 cm^{-1}, 질산기 피크인 1049 cm^{-1}, 716 cm^{-1} 일치성을 확인하였다. $FeSO_4$를

Table 2. Inorganic Flocculant

Variety	Molecular Formula	Range of use
Aluminium Sulfate	$Al_2(SO_4)_3$	Inexpensive, Non-toxic, Range of pH ranges from 5.5 to 8.5
Ferrous Sulfate	$FeSO_4$	The pH range is high from 8 to 10, which can not be melted. Have a sterling tendency
Ferric Chloride	$FeCl_3$	The pH range ranges from 4 to 12.. Be highly corrosive
Polyaluminium Chloride	$[Al(OH)_mCl_{6-m}]_n$	Agglutination efficiency is good, but there is a expensive

사용하였을 때에는 응집제의 함유하고 있는 SO_4와 보조물질인 $CaCO_3$의 CO_3영향으로 CO_3의 흡수 파장인 1450cm^{-1}. SO4의 1210 cm^{-1}, 620 cm^{-1}의 흡수파장이 관찰되었다.

Table 3은 침전물인 CAN의 EDX 결과로서 CAN-ref 의 경우 불순물인 Fe, Na, C, Cl 의 형태가 관찰 되지 않았지만 응집제 사용의 경우 응집제 성분인 Fe와 C 성분의 관찰과, 선박에 설치되어 있기 때문에 해염의 영향으로 Na, Cl이 관찰되었다.

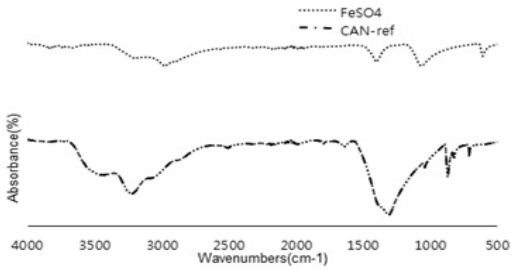

Fig. 2. Qualitative analysis by FT-IR of the floc.

3.3 응집보조제에 따른 응집 효과

본 실험에서의 응집제는 이온상의 물질을 고형화 시킨다는 의미에서 매우 중요한 역할을 할 수 있다고 볼 수 있다. 응집제인 $FeSO_4$만을 이용한 실험에서는 원활한 응집이 이루어지지 않았다.(Fig. 3) 회수율 측면에서의 문제도 있었기 때문에 좀 더 원활한 결과를 얻기 위하여 응집보조제로 $CaCl_2$를 투입한 후 실험을 진행한 결과 응집이 좀 더 잘 이루어지는 실험결과를 얻었다. 또한 $CaCl_2$는 질안석회를 이루는 물질 중에 하나인 칼슘을 포함하고 있는 물질로서 응집보조제로 쓰기에 큰 문제가 없고 입자 사이즈를 키우기 위해 $CaCO_3$를 사용하기로 결정 하였다. $CaCO_3$는 칼슘을 함유함은 물론이고 폐석회를 분쇄하여 얻을 수 있는 물질이다.

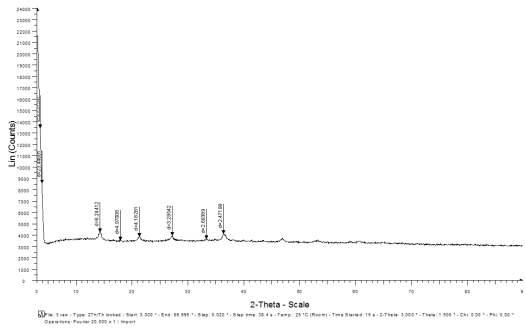

Fig 3. XRD pattern of CAN without $CaCO_3$.

Table 3. Quantitative analysis using SEM-EDX (unit : %)

	Ca	N	Fe	Na	C	Cl	O
CAN-ref	48	30	0	0	0	0	22
$FeSO_4$	25.4	20.1	29.2	2.1	10.1	2.9	10.1

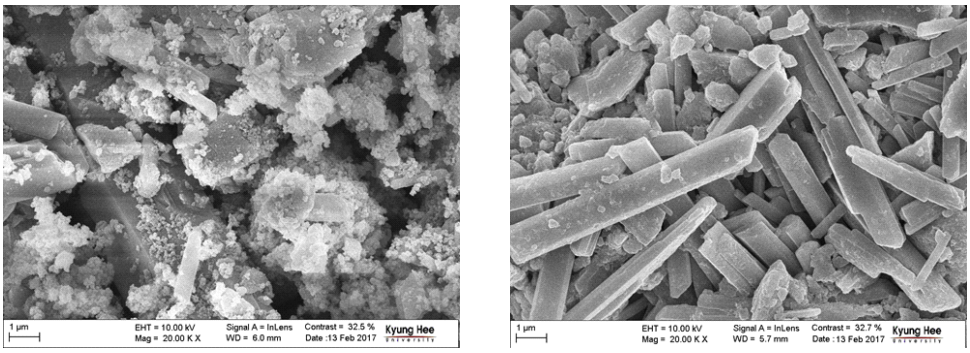

Fig 4. Using SEM analysis of floc size of fluorite.

3.4. 반응 교반속도에 따른 응집효과

응집 공정에서 교반속도는 중요한 단계로서 혼화과정이라 할 수 있다. 혼화과정은 응집제의 반응을 빠르게 진행시키는 급속교반과정과 생성된 응집물을 크게 만들어주는 완속교반 과정으로 나누어 실험을 진행하였다. Fig. 4는 응집 이후 SEM을 이용하여 응집물의 크기를 비교 한 것으로 급속 교반의 경우 2 ~ 3 μm의 크기에 구형의 형태로 응집이 되었으며 완속 교반의 경우 4 ~ 5 μm의 크기에 구형의 형태로 응집이 이루어졌다. 응집물은 상호간에 흡착력이 강하게 이루어지며, 플럭(floc) 상호간의 충돌과 결합의 의하여 크기가 생장되는 것으로 판단된다.

4. 결 론

1. CAN-ref에서 관찰되는 암모늄기 피크인 3,233 cm^{-1}, 3027 cm^{-1}, 질산기 피크인 1049 cm^{-1}, 716 cm^{-1} 일치성을 확인하였다. $FeSO_4$를 사용하였을 때에는 응집제의 함유하고 있는 SO_4와 보조물질인 $CaCO_3$의 CO_3영향으로 CO_3의 흡수 파장인 1450cm^{-1}, SO4의 1210 cm^{-1}, 620 cm^{-1}의 흡수파장이 관찰되었다.

2. AN-ref 의 경우 불순물인 Fe, Na, C, Cl 의 형태가 관찰되지 않았지만 응집제 사용의 경우 응집제 성분인 Fe와 C의 성분의 관찰과, 선박에 설치되어 있기 때문에 해염의 영향으로 Na, Cl이 관찰되었다.

3. 급속 교반의 경우 2~3 μm, 완속 교반의 경우 4~5 μm 의 구형의 구조로 응집되며, 크기의 경우 floc을 형성할 때의 반응시간과 반응 속도의 영향을 받는다.

감사의 글

이 연구는 환경부의 환경기술개발사업의 "선박 스크러버의 친환경 운영 모듈 및 폐수자원화 시스템개발" 연구비 지원으로 이루어 이에 감사드립니다. (NO. 201400110019)

References

1. GO, D.-J., Kim, K.-T., Mok, Y.-S., Byeon, Y.-C., Kwon, O.-J., "Simultaneous Removal of Air Pollutants using Oxidants", Ministry of Environment, (2009).
2. Seo, J.-B., Choi, W.-J., Kim, J.-W., Choi, B.-W., Oh, K.-J., "The Simultaneous Absorption Rate of CO2/SO2/NO2 from Flue Gas with Aqueous Alkanolamine Solutions", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 47, pp. 639-645, (2009).
3. Lee, H.-K., Moon, S.-H., Choi, W.-G., Jo, H.-D., Park, B.-R., "Development of Simultaneous Control Technology of SOx and NOx Using Functional Oxidizing Agent and ACFs", 2002-C-CT01-P-02, KIER-A43507, Korea Institute of Energy Research, (2005).
4. Deshwal, B-R., Lee, S.-H., Jung, J.-H., Shon, B.-H., Lee, H.-K., "Study on the removal of NOx from simulated flue gas using acidic $NaClO_2$ solution", J. Env. Sci., Vol. 20, pp. 33-38, (2008).
5. Chul, H., Wen, T., Twu, B.-W., "The absorption kinetics of NO in NaClO2/ NaOH solutions", Jour. Haz. Mater., B84, pp. 241-252, (2001).
6. Park, H.-W., Choi, S.-S., Park, D.-W., "Simultaneous treatment of NO and SO2 with aqueous NaClO2 solution in a wet scrubber combined with a plasma electrostatic precipitator", J. Haz. Mater., Vol. 285, pp. 117-126, (2015).
7. Andersson, K. and Winnes, H. nvironmental trade-offs in nitrogen oxide emoval from ship engine exhausts, Journal of Engineering for the Maritime Environment, Vol. 225, No.1, pp. 33-42, (2011).
8. International Maritime Organization (IMO), Prevention of air pollution from ships MEPC 58/23, pp.30-40, (2008).
9. El-Gohary, M.M. and Saddiek, I. Utilization of alternative marine fuels for gas turbine power plant onboard ships, International Journal of Naval Architecture

and Ocean Engineering, 5(1), pp.21-32, (2014).
10. M.S. Jang, H.C. Ko, Development of discharge water purification systems in SOx-EGCS, The korean society for marine enviroment and energy, Vol. 11, pp. 63-67, (2009).
11. Kevin P, Jamess T, Aqua ammonia process for simultaneous removal of CO_2, SO_2 and NOx, Envrionmental, 21(6), pp.3274-3279. (2007). 6. Andreasen, A. and Mayer S., Use of Seawater Scrubbing for SO2 Removal from Marine Engine Exhaust Gas. Energy Fuels, Vol. 21, No.6, pp. 3274-3279, (2007).
12. Enrico G. Gori, Gianna L. Petriconi, Henry M. Papee, Formation of nitrite during the decomposition of aqueous ammonium nitrite, under natural ultraviolet radiation, Pure and applied geophysics, Vol. 72, pp. 307-314, (1969).
13. Nadeem ahmad., Factors affecting the kinetics of the heterogeneous oxidation of ammonium sulfites. The canadian journal of chemical engineering, Vol. 65, pp. 50-55, (2009).
14. W. Linzmeier, R. Gutser, U. Schmidhalter, Nitrous oxide emission from soil and from a nitrogen-15-labelled fertilizer with the new nitrification inhibitor 3,4-dimethyl pyrazole phosphate(DMPP), Biology and fertility of soils, Vol. 34, No. 2, pp. 103-108, (2001).
15. A. Ralph Thompson, M. C. Molstad, Solubility and density isotherms-potassium and ammonium nitrates in isopropanol solution, Industrial and engineering chemistry, Vol. 37, No. 12, pp. 1244-1248, (1945).