

안호기*, 정성욱, ¹한용수, 이병호, 박흥재인제대학교 환경시스템학부, ¹광양대학 환경보건학과

I. 서론

1.1 연구의 배경 및 필요성

각종 산업체의 공정 또는 소각 및 발전설비에서 배출되는 질소산화물로 인하여 전세계적으로 질소 산화물에 대한 국제적인 관심이 점차 고조되고 있고, 대도시를 중심으로 질소산화물에 의한 스모그 현상이 심화되고 있어 질소산화물의 배출규제가 점점 엄격해지고 있으며, 국내의 경우도 석탄, 석유, 가스 등 화석연료를 연소시키는 일반 보일러, 금속 용융, 제련시설, 석유정제시설, 소각 시설에서의 질소산화물 제어 기술의 필요성이 부각되고 있다.

상용화된 탈황, 탈질공정중 대표적인 것은 석회석고법과 선택적 촉매환원법으로서 높은 탈황, 탈질 효율을 나타내고 있다. 그러나, 기존의 공정은 그 기술의 진보가 한계에 이른 상태로서 보다 경제적이고 효과적으로 탈황/탈질을 수행하기 위해서는 새로운 기술의 개발 및 이 흡착 및 흡수제의 개발로 투자비 및 운전비를 절감하고 장치의 설치부지를 축소시키기 위하여 동시 탈황/탈질에 대한 필요성이 대두되고 있다. 그래서 본 연구에서는 폐기물을 이용하여 탈황 및 탈질제로의 전환을 시도하고자 한다. 그중 특히 패각은 이미 탈황제로의 많은 연구로 인하여 그 가능성이 알려지고 상업화 단계에 이르고 있으므로 탈질제로의 연구가 첨가 된다면 황산화물 및 질소산화물을 동시에 제거하는 유용한 물질로 부가가치를 높일수 있을 것이다. 현재 국내의 패류 양식업의 부산물로 다량 발생한 패각은 일반 폐기물로서 생산자가 처리하여야 하나, 현재 국내에 양식업에 종사하는 어민 및 어촌계들은 영세하고, 매립지 확보 및 수거와 운반비 등 비용과다로 인하여 이를 자체적으로 처리가 불가능하다. 따라서 적절한 처리가 이루어지지 못한 패각은 해안에 야적되어 연안 어장의 오염, 공유수면 관리상의 지장 초래하고, 자연경관의 훼손 및 보건 위생상의 문제 등 환경문제를 야기하고 있는 실정이다.

따라서 본 연구는 패각을 이용하여 질소산화물을 제거 가능성을 연구하고자 한다.

1.2 연구의 목적

탈황 탈질 공정중 건식 세정법에서 석회나 석회석을 보일러에 직접 주입하여 고온(800-1000℃)에서 배기가스 처리를 연구하였으나, 150-200℃의 저온에서의 건식세정기술은 연구가 미미한 실정이다. 그러므로 본 연구에서는 연소 후 덩트세정기의 후단의 백필

터에석회, 석회석을 투입하여 질소산화물을 제거하는 공정에서 패각을 이용하여 제조된 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 주입하여 질소산화물을 제거하고 패각의 부가가치를 높이고자 한다.

Ca를 이용한 탈황 및 탈질공정중 수분의 함량이 탈황 및 탈질에 미치는 영향은 이미 잘 알려져 있다. 상대습도가 높을수록 SO_2 의 제거효율이 증가하는 것을 Klingspor등에 의하여 관찰되었다. CaO나 주입된 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 질소산화물과의 화학 반응 경로를 이용하여 패각으로 제조된 분말 상태의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 탈질 가능성, 수용액 상태의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 그리고 과 포화되어 분말과 수용액이 공존하는 상태에서 질소의 제거능을 관찰하고자 한다.

II. 연구 재료 및 방법

2.1 연구재료

실험에 사용된 패각은 경남 통영 일대에 야적된 굴 패각과 하동에서 생산된 재칩 폐기물을 수거하여 사용하였고 이들 시료의 방해 요소인 유기물과 염분들을 제거하기 위하여 일차적으로 철술로 시료 표면의 유기물을 제거하였고, 자연건조하여 pot mill로 파쇄 시킨 후 표준 시료로 사용하였다.

본 실험에서 사용한 시료의 크기는 체거름을 통하여 140mesh이하를 선정하였다. 시료의 소성은 furnace에서 기존의 선행 연구자들의 연구를 참조로 하여 최적의 소성조건으로 발표된 950°C 에서 5시간 지속시켜 시료를 소성하였다. 소성된 시료를 충분히 수화시켜 CaO를 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 로 전환 시켰다.

소성한 시료 및 전환된 시료의 특성 실험은 TGA(Thermal Gravimetry Analysis), XRD(X-ray Diffractometer), SEM(Scanning Electron Microscope)을 통하여 시료의 특성을 먼저 파악하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 시료의 소성 특성

수집된 시료는 세척, 건조시킨 시료를 140mesh이하로 체거름 하여 먼저 열중량 분석기(Thermal Gravimetry Analysis, V2.OB DuPont 9900)을 1000°C 까지 분당 30°C 의 승온 조건으로 질소 가스만을 주입시켜 열 분해에 따른 각 시료의 소성 특성을 파악하였다.

2.2.2 시료의 정성 분석

일차적인 시료의 성분 분석은 XRD(X-ray Diffractometer, Rikaku PMG-S2, $30\text{KV} \times 16\text{mA}$)를 이용하여 Ni필터, $\text{CuK} \alpha$ radiation ($\lambda=1.5406\text{\AA}$), scan range $10 \sim 80^\circ$ /min의 조건으로 실험 하였고, 수집한 data(d value)를 이용하여 JCPDS(Joint Committee on Power Diffraction Standards)file에서 peak finding을 하여 각 시료의 정성 분석을 실시하였다.

2.2.3 시료의 구조 분석

시료의 grain형태와 크기 등의 구조 분석을 위해 SEM(HITACHI S-2400)을 10KV, 5000배의 배율로 시료를 주사하여 온도 변화에 따른 상 변화를 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

열중량 분석기를 이용한 소성 및 전환 실험에서 고온 소성된 폐각은 75-90%에 이르는 CaO 소성비율을 나타내었고 수화된 CaO는 수중의 OH⁻와 반응하여 Ca(OH)²로 전환되는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 석회나 석회석을 투입하는 건식세정법에서 반응성이 더 좋은 Ca(OH)²를 투입함으로써 보다 높은 질소 산화물의 제거 효율을 기대할 수 있을 것이다. 그리고 매립되는 폐각을 이용한 탈질제로의 개발로 인하여 자원 재활용의 측면과 폐각의 처리에 보다 고부가의 가치를 창출할수 있을 것으로 기대되어진다.

참고문헌

1. 목영선, 남인식, 저온 플라즈마 공정을 이용한 질소산화물의 산화반응, 배연탈황, 탈질 동시 처리 워크샵, 한국전력연구원, 대전, pp. 75-88 (1998).
2. 송영훈, 최연석, 김한석, 신완호, 길상인, 정상현, 최갑석, 최현구, 김석준, 장길홍, 저온 플라즈마 탈황탈질 공정의 운전전력 절감을 위한 실험연구, 대기보전학회지, 12(4), 487-494 (1996).
3. 박영성 외 8명, IGCC용 고온 건식 탈황 시스템 개발, 한국전력공사 기술연구원, 1992, ; 1~21.
4. 문병현, 폐 굴 껍질을 이용한 침적형 생물막법과 활성 슬러지법의 유기물 제거의 비교 연구, 창원대학교 환경문제 연구소 논문집, 1995, 제4권, ; 129~137.