

탈질/탈황 폐 세정액으로부터 질산염 추출 및 정제 연구

김우람^a · 조영민^{a,*†} · 이현석^b · 오수관^b

^a경희대학교 공과대학 환경공학과

^b(주)에프테크

(2015년 3월 5일 접수; 2015년 3월 11일 수정; 2015년 3월 25일 채택)

Study on purification and extraction of nitrate salts from waste scrubbing liquid of de-SO_x/de-NO_x

Woo-Ram Kim^a · Young-Min Jo^{a,*†} · Heon-Seok Lee^b · Soo-Kwan Oh^b

^aKyung Hee University, Yongin-City, Gyeonggi-Do, 446-701, South Korea

^bF-tech Corp.

(Received March 5, 2015; Revised March 11, 2015; Accepted March 25, 2015)

요약 : 전 세계적으로 증가하고 있는 선박 배출가스 규제를 위해 국제해사기구(IMO)는 배출되고 있는 가스의 부정적 환경영향에 대한 부각과 함께 법적인 규제를 강화하고 있다. 국제해사기구(IMO) 규제에 따라, 발트 해 연안을 지나는 모든 배들은 배출가스 제거장치를 장착해야 한다. 다양한 최신 탈황/탈질 장치가 소개되고 있는 가운데, 선박의 제한된 공간을 활용한 폐 세정액 회수 공정 또한 중요한 기술로 발전 가능하다. 탈황/탈질 장치 후단에서 발생하는 폐 세정액은 질산암모늄, 황산암모늄과 같은 유용부산물을 포함하고 있다. 본 연구는 선택적 유기용매 염석 법, 저온 결정화 추출, 열 감압농축을 이용하여 유용부산물로서 질산암모늄을 추출하였다. 열 감압농축으로 얻어진 부산물을 반복적 유기용매 추출방법으로 정제했을 시 가장 높은 순도의 질산암모늄이 추출 되었다. 분석 장비를 통해 추출된 유용부산물의 성분 및 특성을 평가하였다.

Abstract : IMO to issue some restricted maritime legislation for reducing the adverse environmental impacts arising from such ship exhaust emissions. According to the IMO policy, every ship entering the Baltic SECAs has to equip the gas cleaning scrubber. The discharged waste solution by gas cleaning scrubber contains many types of salts, which to recover some valuable materials before disposal. This study try to achieve valuable salts including AN and AS throughout a few process such as selective organic solvents salting out, low temperature extraction and thermal evaporation. Amongst them, Thermal evaporation with repetition extraction using inorganic solvent was the most optimum to purify the extracted AN. This valuable salt was evaluated by Elemental analysis and Differential scanning calorimetry.

Keywords : Ammonium nitrate, Ammonium sulfate, Extraction, Scrubbing, IMO

[†]Corresponding author (E-mail: ymjo@khu.ac.kr)

Abbreviation

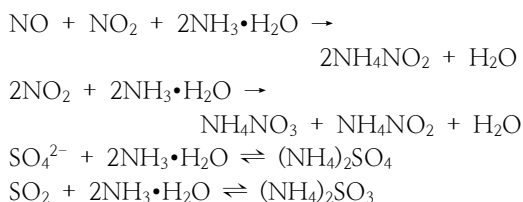
IMO	International Maritime Organization	SCR	Selective Catalytic Reduction
MARPOL	Marine pollution	AN	Ammonium nitrate
NO _x	Nitrogen oxides	AS	Ammonium sulfate
SO _x	Sulfur oxides	SECAs	Ship emissions control areas

1. 서론

국제해사기구(IMO) 질소산화물 규제는 디젤기관(130 kW 초과)이 설치된 선박에 한하여 Tier I, II, III [표 1]로 강화되고 있으며 배출규제지역을 항해하는 선박은 2016년부터 Tier I 보다 강화된 Tier III 규제를 받게 된다[1,2].

강화되는 규제에 효과적으로 대응하기 위해서 디젤기관 선박은 SCR과 같은 탈질/탈황 장치가 필요하며[3], 발생하는 가스 상 물질을 제거하기 위해 사용된 세정액 및 선박 내 발생 폐수도 규제 범위에 포함됨으로 적합한 처리장치 연구가 필요하다. 선박 방류수에는 n-H 광유류 뿐만 아니라 각종 불순물이 함유되어 있기 때문에 이들이 처리되지 않고 그대로 해양에 배출되게 되면 해양오염의 주원인이 될 수 있다[4]. 현재 대형 선박 발생 폐수는 전처리 장치 및 농도 희석을 통해 바다로 배출되고 있다. 소형 선박 스크러버 탈질/탈황장치 설치 시 발생하는 폐수를 방류하기 위해서는 협소한 공간 내에 오염 수 정수장치, 집적된 슬러지를 모으는 슬러지 탱크, 방류수 희석을 위한 해수 펌프 관 및 모니터링 시스템이 필요하다. 실질적인 공간 확보의 어려움이 있으며, 선박의 운전 및 조업의 영향은 피할 수 없는 부분이다. 본 연구는 소형선박의 한정된 공간을 최대한 활용할 수 있는 습식 스크러버 처리장치 내에서 발생하는 폐 세정액의 자원화 기술을 연구하였다.

산화촉매장치와 습식 스크러버 장치 후단에서 발생하는 폐 세정액의 성분은 암모니아 수용액에 혼재된 질산암모늄, 아질산암모늄 그리고 황산암모늄 이다[5]. 저유황 성분의 연료를 사용하는 선박의 경우 SO₄⁻ 성분이 극히 미량으로 존재하여 [6], 황산암모늄이 형성되지 않을 수 있다.



위의 기작은 저온으로 유입된 NO_x, SO_x 제거반응 및 유용부산물인 질산암모늄, 황산암모늄의 형성 단계이다. 형성 물질 중 아질산암모늄(NH₄NO₂), 아황산암모늄((NH₄)₂SO₃)은 수용액 상으로 가열 시 분해된다[7,8]. 추출 목표 물질인 질산암모늄분리 정제 후 탄산칼슘과 혼합하여[9], 질산계 칼슘비료로 제조 가능하다. 칼슘비료는 식물의 세포와 세포를 단단하게 연결해 주며, 과실의 견고성을 높게 하여 저장성을 향상시킬 뿐만 아니라 생리 장애 및 병 발생을 줄일 수 있다 [10].

실험실 규모의 장치를 통해 추가적인 물리적 반응 연구를 진행하였다. 반복적 실험을 통해 모사 폐 세정액을 직접 제조하였으며, 수용액 상에

표 1. 국제해사기구 질소산화물 배출 제한 기준 [Revised MARPOL Annex VI regulation 13]

n(=rpm)	Tier I	Tier II	Tier III
n < 130	17.0 g/kWh	14.4 g/kWh	3.4 g/kWh
130 ≤ n < 2,000	45.0 × n ^(-0.2) g/kWh	44.0 × n ^(-0.23) g/kWh	9.0 × n ^(-0.2) g/kWh
2,000 ≤ n	9.8 g/kWh	7.7 g/kWh	2.0 g/kWh

존재하는 유용부산물인 질산암모늄과 황산암모늄을 추출하는 공정을 연구 하였다. 추출방법으로 thermal evaporation, selective organic solvents salting out, low temperature extraction 이 진행되었다. 또한, 혼재되어있는 고형상의 질산암모늄과 황산암모늄을 분리하기 위해, 질산암모늄에 용해성이 좋은 유기용매와 반응시켜, 두 물질을 분리 추출하였다[11].

순도향상을 위해 유기용매를 이용한 repetition extraction 을 통해 최적의 순도조건을 형성하였으며, 추출 된 질산암모늄 시료에 따라 수율 및 물성을 분석함으로써 상대적으로 우수한 추출경로를 파악하고자 하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 분석

본 연구에서는 유용부산물인 질산암모늄(NH_4NO_3) 추출, 분리 및 순도향상 연구를 위해 Acetone($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), Ethyl alcohol($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), Ethyl ether($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$), Isopropyl alcohol($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) 그리고 Methyl alcohol(CH_4O) [DAEJUNG CHEMICALS & METALS Co., Ltd]을 용매로 사용하였다. 시험용 폐 세정액 제조를 위해 함량 99.5 % 이상인 질산암모늄(NH_4NO_3) 및 황산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) [DAEJUNG CHEMICALS & METALS Co., Ltd]을 이용하여 제조하였다.

분석기기로는 열 중량분석-시차주사열량계(TGA-DSC, STA N-1000, SCINCO)를 통해, 추출 고형물의 열안정성 및 열분해 특성을 측정하였다. 유기화합물의 성분을 정량적으로 검출하기 위해 원소분석(Elemental analysis, Flash EA1112(CE)) 기기를 사용하였다.

2.2 질산암모늄 추출공정

(1) Thermal evaporation

탈질/탈황 습식 스크러버 제거장치에서 발생하는 폐 세정액 내의 유용부산물 추출을 위해 thermal evaporation을 진행하였다. Thermal evaporation은 기화와 액화가 동시에 진행되는 현상으로서 반응영역에서 증기압이 용액의 증기압 이상이 되면 끓는점이 낮아져 빠른 속도로 기화되고 증기는 콘덴서에서 응축되어 액체가 되는 현상이다[12]. 물질을 분리, 추출하기 위해서 가

장 많이 사용되고 있는 방법으로 특히 액체-고체 추출에서 높은 추출 수율 효과가 있다. 수용액상에 존재하는 유용부산물을 추출하기 위해 실험을 진행하였으며, 폐 세정액의 농도는 첨가시료의 질량비로 질산암모늄(7):황산암모늄(3), 질산암모늄(8):황산암모늄(2), 질산암모늄(9):황산암모늄(1)로 하였으며, 실험에 사용 된 수용액 량은 100 ml로 진행하였으며, 감압농축 운전 조건은 온도는 48°C , 회전속도는 125 rpm을 유지하였다. 추출 된 물질은 모두 50°C 에서 하루 동안 건조한 후 분리 공정 실험에 사용되었다.

(2) Selective organic solvents salting out

Salting out은 수용액 상에 혼재되어 있는 물질을 분리 추출하기 위해, 용매와 섞이면서 원료재를 결정화시키는 침전용매를 첨가하여 결정을 석출시키는 결정화 방법이다[13]. 다른 방법과 비교하여 가장 경제적인 추출공정으로 운전조건이 간단하고, 빠르게 추출물을 분리할 수 있다. 본 실험에서는 목표 추출물질인 수용액 상의 질산암모늄을 재 결정화시키는 용매를 찾기 위해 에틸알코올 및 메틸알코올, 이소프로필알코올, 에틸에테르 계 유기용매가 사용되었다. 실험은 유기용매(50 ml)가 담겨있는 비커에 폐 세정액을 소량 분취하여 가하는 방법으로 진행되었으며, 폐 세정액의 농도는 첨가시료의 질량비로 질산암모늄(7):황산암모늄(3), 질산암모늄(8):황산암모늄(2), 질산암모늄(9):황산암모늄(1)로 하였다.

(3) Low temperature extraction

저온 결정화 방법은 0°C 혹은 그와 비슷한 낮은 온도 상에서 고형상 물질을 추출하는 방법으로, 예비 처리 또는 화학적 조건하에서 제거해야 하는 물질을 선별적으로 추출 제거 하는 방법으로 사용되고 있다[14]. 또한 저온 결정화 방법은 에너지 소요 비용이 현재의 감압증류 및 일반적인 재결정화 방법과 비슷한 수준이다[15].

결정화 반응 속도 및 입자성장은 물리화학적 조건 특히 온도와 유체의 점성에 따라 다르게 나타나며[14], 액체상에서 고체상으로의 변화는 한꺼번에 일어나는 것이 아니고 결정의 핵이 발생하고 결정의 핵이 성장하는 두 단계의 과정을 통해 일어난다. 저온에서는 핵 형성속도가 비교적 크지만 성장속도는 낮아 결정의 입도가 작다. 즉, 액체가 서서히 냉각되는 경우에는 결정핵의 수가 적으므로 조립질의 결정이 형성되게 된다.

저온 결정화 실험은 수용액을 저온(0 °C ~ 5 °C) 상태에서, 1시간부터 24시간 까지 실험용 냉장실에 보관 후 결정화 정도를 확인하였으며, 폐세정액의 농도는 첨가시료의 질량비로 질산암모늄(7):황산암모늄(3), 질산암모늄(8):황산암모늄(2), 질산암모늄(9):황산암모늄(1)로 하였다. 첨가 용액으로 아세톤을 사용하였으며, 결정화 된 고형물은 여과 및 건조 공정을 거친 후 무게를 확인하여, 추출 수율을 계산하였다.

(4) Separation & repetition extraction

추출 공정을 통해 목표 추출 물질인 질산암모늄을 분리하기 위하여, 석출 된 고형상의 물질상에 용해성이 높은 유기용매와 반응시킨 후 thermal evaporation을 통해 추출하였다. 실험조건은 석출 된 고형물의 무게대비 10배 희석 비율로 유기용매를 첨가하였으며, 상온조건에서 30분간 교반하였다. 반응액은 여과과정 후 thermal evaporation을 실시하였으며, 35 °C, 125 rpm 조건 하에서 20분 내외로 감압하였다. 농축을 통해 얻어진 고형물은 순도향상을 위해 에틸알코올과 메틸알코올을 이용하여 추출을 반복적으로 실험하였다. 추출 된 고형물질은 원소분석 및 열 중량분석-시차주사열량계를 이용하여 목표물질의 획득여부를 평가하였다.

3. 실험결과

추출 공정은 thermal evaporation, selective organic solvents salting out, low temperature extraction 방법이 적용 됐으며, 평가는 투입되는 시료의 무게 값을 기준으로 실제로 추출되는 고

체 생성물의 양을 측정함으로써 개략적인 추출수율을 계산하였다.

$$\text{수율}(\%) = \frac{\text{추출된 시료량}(g)}{\text{첨가된 시료량}(g)} \times 100$$

또한, 목표 추출물의 성분분석은 원소분석을 통해 질산암모늄의 이론적 함량 값(표 2)과 비교를 통해 평가하였다.

표 2. 질산암모늄 이론적 원소함량

Theoretical components	
Components	AN(%)
N	35.02
H	5.03
O	59.95
Total	100

3.1 Thermal evaporation

Thermal evaporation 방법을 통해 얻어진 유용부산물의 평균 획득 수율은 95 % 이상임을 확인할 수 있었다. Thermal evaporation은 일반적인 가열반응보다 용액의 비등점이 낮아짐으로서 증발에 소요되는 에너지가 감소되고, 수용액과 고형상의 물질을 분리하기 위한 최적의 물리적 조건을 형성하기에 높은 수율 획득이 발생하는 것으로 판단된다. 표 3, 그림 1은 폐 세정액 함량별 추출 결과 값으로, 모든 변수에서 고른 추출 수율 획득을 확인할 수 있었다.

표 3. 폐 세정액 농도에 따른 thermal evaporation 추출 수율 (%)

Sample	AN(7):AS(3)	AN(8):AS(2)	AN(9):AS(1)
1	98.2	95.2	93.7
2	94.3	97.4	94.3
3	91.7	93.8	97.4
4	97.2	96.4	90.6
5	96.4	97.6	92.8
6	91.8	94.2	97.8

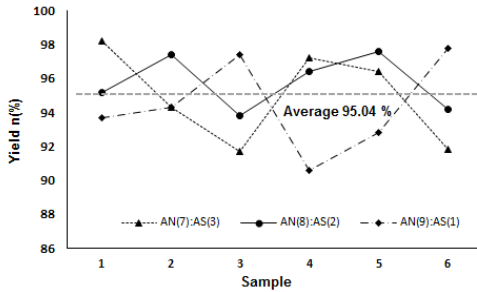


Fig. 1. 폐 세정액 농도에 따른 thermal evaporation 추출수율 비교.

(2) Selective organic solvents salting out

Selective organic solvents salting out 방법은 혼합물의 분리 추출에 용이한 공정으로 수용액 상태의 원료 물질과 재결정화 반응 침전용매가 결합 시 석출되는 방법이다. 선별 된 침전유기용매를 첨가하여 석출을 시도하였으나, 표 4의 결과 값과 같이 수율을 획득할 수 없었다. 질산염 모늄에 용해성이 높은 알코올 및 에테르 유기용매를 침전제로 사용하였으나, 고형물을 석출할 수 없었다. Selective organic solvents salting out 법

에 의한 물질 석출을 위해서는 최적의 침전제 선택이 필요하며, 가능성 있는 케톤류, 니트릴류 또는 에테르류의 용매에 대한 전범위적 실험이 필요할 것으로 판단된다.

(3) Low temperature extraction

저온결정화 방법은 낮은 온도 상에서 고형상 물질을 추출하는 방법으로, 온도와 유체의 점성에 따라 자연적으로 추출되는 결정화 공정이다. 표 5, 그림 2의 결과 값과 같이 저온결정화 공정의 최대 획득수율은 24 시간 반응 시 추출된 10.7 % 이다. 다른 반응 시간의 획득 수율 또한 비슷한 경향으로 나타났으며, 6 시간 이상 반응 시 거의 모든 결정화 반응이 발생 된 것으로 판단된다.

Thermal evaporation과 비교했을 시 selective organic solvents salting out 및 low temperature extraction 공정은 획득 수율이 현저히 낮게 측정됐으며, 반응시간 또한 많이 소요되는 것으로 판단된다.

표 4. 폐 세정액 농도에 따른 selective organic solvents salting out 추출수율(%)

(유기용매 50 ml)

	에틸알코올	메틸알코올	이소프로필알코올	에틸에테르
AN(7):AS(3)	0	0	0	0
AN(8):AS(2)	0	0	0	0
AN(9):AS(1)	0	0	0	0

표 5. 폐 세정액 농도에 따른 low temperature extraction 수율(%)

(온도 0 ~ 5 ° C, C₃H₆O)

시간(hr)	시료량(ml)	AN(7):AS(3)	AN(8):AS(2)	AN(9):AS(1)
1	10	0	0	0
2	10	2.5	1.9	2.2
4	10	4.1	5.8	6.1
6	10	9.4	10.2	8.8
8	10	10.5	9.7	9.4
12	10	9.8	9.1	10.2
24	10	10.7	8.9	9.4

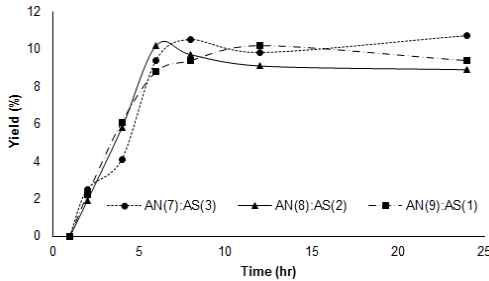


Fig. 2. 폐 세정액 농도에 따른 low temperature extraction 수율 비교.

(4) Separation & repetition extraction

Thermal evaporation 및 low temperature extraction의 추출수율을 비교를 통해 최적의 추출 공정으로 thermal evaporation 선정하였다. 추출된 고형물은 목표 추출 물질인 질산암모늄을 분리하기 위해, 반응성 유기용매인 메틸알코올과 반응을 통해 추출하였다. 추출 수율 평가는 투입되는 시료의 무게 값을 기준으로 실제로 추출되는 고체 생성물의 양을 측정함으로써 개략적인 추출 수율을 계산하였다. 최적 수율은 87 %를 획득하였다. 분리공정으로 추출된 질산암모늄은 불순물 제거공정을 통한 순도향상을 위해 반복적 유기용매 추출 방법을 실시하였다.

추출된 질산암모늄의 성분 평가를 위해 열 중량분석-시차주사열량계 (TGA-DSC, STA) 및 원소분석(Elemental analysis, Flash EA1112(CE))을 통해 살펴보았다. 그림 3은 추출공정을 통해 얻어진 질산암모늄과 추가적 정제공정이 진행된 질산암모늄의 DSC 그래프 비교 분석 값이다. 또한, 추출된 유용 부산물의 정확한 성분 함량 평가를 위해 원소 분석을 실시하였으며, 표 6을 통해 결과 값을 비교하였다.

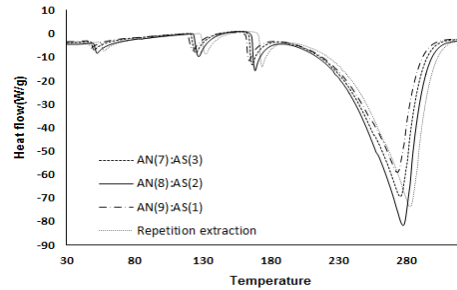


Fig. 3. 열적특성 분석을 통한 추출 질산암모늄 비교.

4. 고 찰

추출 물질 평가를 위해 열 중량분석-시차주사 열량계를 이용한 고형물의 열안정성 및 열분해 특성을 측정하였으며, 유기화합물의 성분을 정량적으로 검출하기 위해 원소분석을 실시하였다.

열분석에 사용된 AN(7):AS(3), AN(8):AS(2), AN(9):AS(1) 및 repetition extraction 시료는 열적특징으로 모두 유사한 패턴의 곡선 특징을 보였다. 온도 변화에 따른 질산암모늄 고유의 상전이와 용융단계 시 발생하는 52 °C, 127 °C 168 °C 그리고 277 °C 부근에서 흡열 반응 곡선이 나타났다. 추출 물질에 대한 경향성 분석으로 분석된 물질은 같은 물질로 판단되지만, 성분함량에 따른 순도평가 시 두 물질의 차이는 많은 함량 차이를 보일 수 있다. 정제공정을 통해 추출된 질산암모늄은 비교물질보다 약 1.5 °C정도 분해 시 차이가 나타났다.

열분석 시 물질의 분해에 영향을 미치는 요인은

표 6. 원소분석을 통한 추출 질산암모늄의 이론적 원소 함량 비교

	N(%)	C(%)	H(%)	O(%)	Theoretical components	
					Components	AN(%)
AN(7):AS(3)	34.42	0.11	5.12	60.35	N	35.02
AN(8):AS(2)	34.12	0.23	5.89	59.76	H	5.03
AN(9):AS(1)	34.62	0.12	4.95	60.31	O	59.95
Purification AN	35.47	0.06	5.0	59.47	Total	100

수분의 함량 및 잔류 불순물의 함량이다. 특히, 질산암모늄은 물에 대한 용해도가 높기 때문에 수분의 영향을 많이 받는다. 반복적 유기용매 추출 방법은 유기용매를 통한 용해와 건조를 반복하기에 수분의 함량을 줄일 수 있다. 그 영향으로 열분석 시 정제 질산암모늄은 수분에 대해 영향을 적게 받는 것으로 판단된다. 다른 방해요인으로, 정제과정 시 고형물 상에 잔류하는 유기용매는 반응과정에서 발생하는 불순물과 함께 반응하여 잠재적인 방해요인으로 예측할 수 있지만, 열분석 평가로는 발견되지 않았다.

추출된 유용 부산물의 정확한 성분 함량 평가를 위해 시료물질 AN(7):AS(3), AN(8):AS(2), AN(9):AS(1) 및 repetition extraction에 대한 원소분석을 진행하였다. 분석은 추출된 질산암모늄과 이론적 함량 값 비교를 통해 평가하였다. 이 가운데 반복적 유기용매 추출 공정을 통해 정제된 질산암모늄은 함량 비교 시 이론적 함량 값과 가장 유사함을 띄고 있다. 부 생성물도 거의 완벽히 제거되어 순도도 가장 높다고 판단된다. 추출공정만 진행된 질산암모늄은 이론적 함량 값과 상대적으로 차이를 보이고 있다. 50% 이상 산소원소가 존재하는 두 물질은 잔류 수분의 함량이 높을수록 질소분자의 함량이 낮아져, 함량성분의 변화가 크게 나타날 것으로 판단된다. 또한, 분석 결과로 탄소성분을 확인할 수 있었다. 이 성분은 시험 폐 세정액 제조 시 시료에 함유되어 있는 물질로서, 제거를 위해서는 추가적인 탈착/흡착 공정이필요한 것으로 판단된다.

5. 결론

선박 배출 배가스 및 발생 폐수 제거를 위한 종래 기술은 제한적 공간을 고려하지 않았기에 소형선박에는 적합하지 않는 기술이다. 본 연구는 소형선박의 오염물질 저감시스템 개발의 목적으로, 습식 스크러버 탈질/탈황 장치 내 발생 폐 세정액의 처리를 위한 자원화 요소기술을 연구하였다. 발생한 폐 세정액은 잠재적인 가치물질을 함유하고 있기에, 수분과 부패하기 쉬운 유기성분을 감량화 혹은 무해화 처리를 통해 유용부산물로 재활용할 수 있다. 폐 세정액의 효율적인 추출 처리 방안을 마련하기 위하여 thermal evaporation, selective organic solvents salting out, low temperature extraction 방식을 도입하

여 평가를 실시하였으며, 추출 수율 비교를 통해 가장 유용한 물질 회수 방법으로 thermal evaporation을 선정하였다. 또한 고형상으로 혼재되어 있는 목표 물질인 질산암모늄을 추출하기 위해 분리, 정제 공정 연구가 진행됐으며, 유기용매 반응 분리를 통해 회수율은 최대 87% 획득하였다. 정제 공정은 반복적 유기용매 결정화를 통해 부생성물의 생성을 최소화 하였다. 본 연구를 통하여 유용부산물인 질산암모늄의 추출, 분리, 정제 공정을 개발함으로써 폐자원의 효율적 이용 및 폐기물의 최소화(Waste Minimization) 국가 정책에 의미 있는 기여를 할 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

이 연구는 환경부의 환경기술개발사업의 “선박 스크러버의 친환경 운영 모듈 및 폐수자원화 시스템개발” 연구비 지원으로 이루어 이에 감사드립니다. (E314-00011-0419-0)

References

1. Andersson, K. and Winnes, H. Environmental trade-offs in nitrogen oxide removal from ship engine exhausts, *Journal of Engineering for the Maritime Environment*, 225(1), pp.33-42, (2011).
2. International Maritime Organization (IMO), Prevention of air pollution from ships MEPC 58/23, pp.30-40, (2008).
3. 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).
4. 장미숙, 고휘창, 선박용 SO_x-EGCS의 방류수 처리시스템 개발, *한국해양환경공학회 논문집*, 11, pp.63-67, (2009).
5. Kevin P, James T, Aqua ammonia process for simultaneous removal of CO₂, SO₂ and NO_x, *Environmental*, 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*, 21(6), pp.3274-3279. (2007).
7. 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*, 72, pp.307-314. (1969).
8. Nadeem ahmad., Factors affecting the kinetics of the heterogeneous oxidation of ammonium sulfites. *The canadian journal of chemical engineering*, 65, pp.50-55. (2009).
9. 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-dimethylpyrazole phosphate(DMPP), *Biology and fertility of soils*, 34(2), pp.103-108. (2001).
10. 문병우, 최종승, 강미숙, 액상 석회 비료 수관 살포에 따른 포도 엽병의 칼슘 함량과 저장 중 과실 품질에 미치는 영향, *한국원예학회*, 44(3), pp.345-348. (2003).
11. A. Ralph Thompson, M. C. Molstad, Solubility and density isotherms-potassium and ammonium nitrates in isopropanol solution, *Industrial and engineering chemistry*, 37(12), pp.1244-1248. (1945).
12. Robert J. Miskinis, Rotary evaporator shaft, US Patent, 4,390,500, (1983).
13. 김준형, 노만균, 서태석, 임유진, 염석법에 의한 potassium dinitramide(KDN) 함유 상안정화 질산암모늄(PSAN)의 제조, *한국추진공학회지*, 3(1), pp.48-54. (1999).
14. J. B. Brown, Doris K. Kolb, Application of low temperature crystallization in the separation of the fatty acids and their compounds, *progress in the chemistry of fats and other lipids*, 3, pp.57-72. (1955).
15. W. A. Shaw, P. E., Low temperature crystallization process is the key to ZLD without chemical conditioning, *The international water conference official proceedings* 71, pp.477-485. (2010).