

탈질 스크러버의 폐세정액으로부터 질산염 추출 연구

김우람^a · 하태영^a · 박연수^a · 이현석^b · 조영민^{a†}

^a경희대학교 환경응용과학과, ^b(주)에프테크
(2017년 4월 13일 접수: 2017년 6월 2일 수정: 2017년 6월 12일 채택)

Extraction of nitrate salts from de-NO_x waste scrubbing solution

Yeonsoo Park^a · Taeyoung Ha^a · Wooram Kim · Hyunsuk Lee^b · Youngmin Jo^{a†}

^aDepartment of Environmental Science and Engineering, Kyung Hee University,
Yongin-City, Gyeonggi-Do, 17104, South Korea
^bF-tech Corp., Suwon, Gyeonggi-Do, 16545, South Korea
(Received April 13, 2017; Revised June 2, 2017; Accepted June 12, 2017)

요약 : 선박엔진에서 발생하는 NO_x 및 SO_x 제거용 스크러버 폐세정액에 포함되어 있는 저농도상의 질산 및 황산이온을 비료상 물질로 회수하고자 하였다. 본 연구에서는 네 가지 유기용매를 적용하여 선택적으로 추출하여 회수하는 방법을 시험하였다. 아세톤과 메틸알콜을 이용하여 추출한 질산암모늄과 디에틸에테르와 에틸알콜을 적용한 황산암모늄의 시료를 적외석흡수분광법(IR)을 이용하여 분석한 결과, 상용제품과 거의 동일한 구성성분으로 나타났다. 이때 폐수로부터의 회수율은 최대 89%와 80%까지 각각 얻을 수 있었다. 따라서 배기가스 스크러버에 잔존해있는 질산이온과 황산이온에 대한 회수는 사용하는 용매의 선택도 및 용해도가 핵심적인 요소인 것으로 판단된다.

주제어 : 질산암모늄, 황산암모늄, 용매추출법, 세정폐수, 이온회수

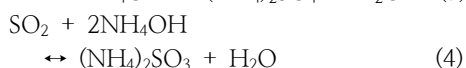
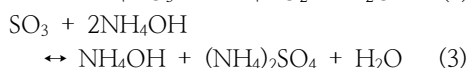
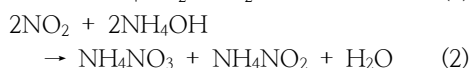
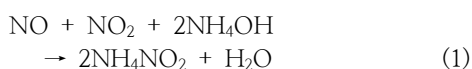
Abstract : Recovery of low level nitric acid and sulfuric acid ions, which were contained in wastewater of a wet scrubber for de-NO_x and de-SO_x from ship engines, was attempted as fertilizing materials. This study utilized a selective extraction method using four organic solvents to precipitate the solid salts of ammonium nitrate and ammonium sulfate. The IR analysis showed almost same composition of the extracted ammonium salts with a commercial product, and recovery rate of nitrogen and sulfuric ions was 89% and 80% respectively. It was found that the selectivity and solubility consequently could be the crucial factors to recover the low level ions from the waste scrubbing water.

Keywords : Ammonium nitrate, Ammonium sulfate, Solvent extraction, Scrubbing wastewater, Ion recovery

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

1. 서론

디젤이나 증유를 연소하는 선박엔진으로부터 발생하는 질소산화물은 일반적으로 SCR 반응기를 사용하여 제거한다 [1]. 그러나 저황유를 사용함에도 불구하고, 황산화물이 발생함으로써 탈황용 스크리버가 추가적으로 설치되기도 한다. 습식 스크리버의 세정액 종류에 따라 일정량의 질소산화물도 동시에 처리가 가능하다 [2]. 특히 요소수나 암모니아수는 질소산화물과 황산화물을 동시에 흡수할 수 있는 능력이 우수한 것으로 알려져 있다 [3]. 따라서 스크리버에서 발생하는 폐세정액에는 다양한 성분의 물질들이 이온상으로 용해되어 있는데, 과잉으로 공급되는 세정액의 특성상 암모늄이온과 질산이온이 다량 함유될 수 있다 [4]. 국제해사기구(IMO; international marine organization)에서는 사용한 폐세정액을 정화하여 배출하도록 규제하고 있다. 현재 대형 선박의 경우 폐수의 전처리장치나 희석장치를 통하여 폐수를 규정농도에 준하여 해양에 방류하고 있다 [5]. 또한 암모니아수나 요소수를 사용하는 습식스크리버에서 발생하는 폐세정액에 포함되어 있는 질산암모늄, 아질산암모늄, 황산암모늄 등은 일반적으로 다음과 같은 중화공정을 거쳐 처리될 수 있다 [6, 7, 8].



반응효율을 높이기 위한 응집제 투입이나 미생물처리, 전기분해 등과 같은 부가적인 공정이 고려되기도 하는데, 본 연구에서는 선택적 유기용매 추출법(염석법)을 이용하여 질산암모늄염 형태로 회수함으로써 궁극적으로는 비료성분으로 활용하기 위한 연구를 수행하였다. 선택적유기용매추출법은 용매와 혼합성이 좋으면서 추출한 시료를 녹이지 않은 용매를 사용하여, 물질을 회수하는 방법이다 [9, 10].

2. 실험

2.1. 시료 및 분석

본 연구에서는 pilot 규모의 디젤선박엔진을 가동하면서 배출되는 배기가스를 정화하기 위한 알카리 세정수(암모니아수) 사용 스크리버로부터 발생하는 폐수를 이용하였다. 중화염을 침전물로 추출하기 위하여 적용하는 시험용 용매들은 Acetone(CH₃COCH₃), Ethyl alcohol(C₂H₅OH), Ethyl ether(C₂H₅OC₂H₅), Methyl alcohol(CH₃OH) [DAEJUNG CHEMICALS & METALS Co., Ltd] 등이었다.

적외선분광광도계(FT-IR, Spectrum One System, Perkin-Elmer)를 이용하여 회수된 질산암모늄과 황산암모늄의 화학적 물성에 대하여 정성분석을 진행하였고, 이온크로마토그래피(Ion Chromatography, DX-500 System, Dionex)를 이용하여 질산이온성분들의 회수율을 계산하였다. 회수한 질산암모늄의 유기화합물 함량은 원소분석기(Automatic Elemental Analyzer, Flash EA1112, CE)를 이용하여 산출하였다.

2.2. 폐수 내 입자상물질 제거

경유를 사용하는 엔진은 연소과정에서 매연을 비롯한 다량의 입자상 물질을 배기가스와 함께 배출하는 바, 습식 스크리버에서 NO_x나 SO_x 등의 가스상 오염물질과 함께 처리된다. 따라서 폐세정액에 많은 양의 분진들이 포함될 수 있으므로 사전에 폐수에 포함되어 있는 입자상물질을 멤브레인필터(소수성 PTFE 필터)와 야자계 활성탄을 이용하여 제거하였다. 이때 다양한 유색의 불순물도 동시에 흡착시켜 분리해냄으로써 상대적으로 단순한 시험용 폐수로 준비하였다.

2.3. 질산암모늄 및 황산암모늄 회수 실험

습식스크리버에서 발생하는 폐수에서 질산암모늄과 황산암모늄 염을 추출하기 위하여 선택적 유기용매추출법을 사용했다. 즉, 수용액 상에 존재되어 있는 물질을 선택적으로 분리하고, 침전시켜 추출하기 위해 용해도 차이가 발생하는 복수의 용매를 적용하여 중화염을 결정상으로 침전시키고자 하였다 [11, 12]. 이러한 중화염의 추출은 Acetone, Ethyl alcohol, Ethyl ether, Methyl alcohol 등 4가지 용매를 적용하면서 그 효과를 비교해보았다. 분진을 제거한 폐수 20 mL에 유기용매를 100 mL을 투입하여 염의 형태로 만들

어 여과하여 회수하였다. 회수한 물질은 건조 이후 FT-IR을 이용하여 회수물질 정성분석과 IC를 이용하여 수용액에 남아있는 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 의 농도를 분석함으로써 각각의 이온상 물질에 대한 회수율을 구하였다. 참고적으로 질산염은 반복적으로 추출하면서 최대 회수율을 확인하였다. Fig. 1에 폐세정액으로부터 여과 및 흡착을 통한 불순물 제거와 용매를 이용한 중화염 추출과정을 개략적으로 요약하였다.

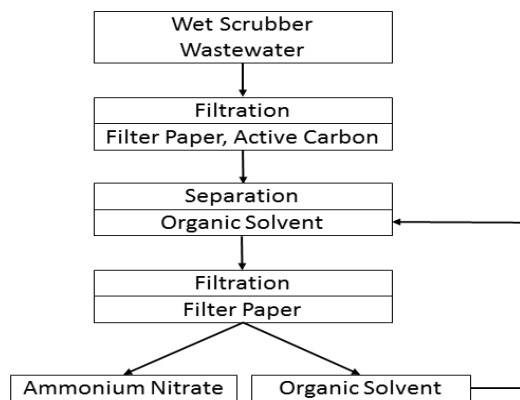


Fig. 1. Recovery process of wet scrubber waste water.

3. 결과 및 고찰

대형선박에 설치되어 있는 연소배기가스 처리용 습식세정탑으로부터 발생하는 폐세정액에는 질산과 황산이온이 함유되어 있으며, 본 연구에서 사용한 폐수시료는 약 9,500 ppm 이상의 암모늄이온과 780 ppm의 질산이온, 그리고 약 520 ppm의 황산이온을 포함하고 있었다. 이들을 비료상 중화염으로 합성하는 반응에서 양론계수상 제한인자로 작용하는 질산이온과 황산이온의 농도를 높여주기 위하여 일정량의 질산염과 황산염을 추가로 용해시켜 영양성분인 암모늄 이온을 최대한 많이 추출해내고자 하였다 [13].

3.1. 입자상물질 제거를 위한 전처리

Table 1은 디젤엔진에서 배출되는 분진이 폐세정액 상에 혼합되어 있을 때, 여과하여 분리해낸 입자들을 건조시킨 후, EDX로 분석한 결과로서 탄소의 함량이 높은 것으로 나타났다. 즉, 배출되는 대부분의 입자상 물질은 미연소 탄소 알갱이들로서 엔진의 연소효율에 따라 그 양이 정해질 수 있음을 의미한다. 기타 소량의 무기원소(Si, Al, Ca, Fe 등)가 산화물 형태로 존재하고 있다. 최근 선박엔진 연료로 사용하는 경우는 황함유량이 0.1% 이하이다. 이는 국제해사기구(IMO)에서 2015년부터 권고하는 기준으로서 황산화물의 배출을 억제하기 위한 조치로부터 기인한다 [14]. 따라서 Table 1의 결과에서 보듯이 배출분진입자에 함유되어 있는 황은 1.34% 정도의 낮은 농도 값을 보이고 있다. 아울러 가스상 황성분은 알칼리 세정액에 의해 중화시켜 포집하고 있다.

여과하여 포집된 입자들은 2 ~ 5 μm 범위에서 분포하였다. 이러한 크기의 입자들은 액상 세정과정에서 관성력에 의해 세정액과 함께 배수될 수 있다. 보다 큰 입자들은 사이클론 또는 백필터에서 사전에 여과되었고, 1차 집진기에서 포집되지 않은 입자상 물질들이 습식 스크러버에서 추가적으로 분리될 수 있음을 의미한다. 분진입자들을 충분히 제거한 폐세정액을 육안으로 확인하였을 때, 검은색의 부유물은 거의 눈에 띄지 않았으며, 시료 수용액 자체도 맑은 상태를 유지할 수 있었다.

3.2. 이온상 부산물의 중화회수

상대적으로 매우 낮은 농도범위로 존재하는 암모늄이온(NH_4^+ , 9500 ppm)과 질산이온(NO_3^- , 10,000 ppm)을 재구성하여 암모늄염 형태로 합성하여 분리해내는 것은 다소 낮은 경제성을 나타내기 때문에 그다지 많은 연구가 진행되지 못하였다. 그러나 폐수배출이나 처리에 대한 환경규제가 꾸준히 강화되면서 폐세정액의 1차 처리 후, 방류를 위해서는 암모니아성 질소성분이나 질

Table 1. Theoretical elemental composition of waste water

	C	O	Si	Al	S	Ca	Fe
w/w %	68.7	28.83	0.14	0.08	1.34	0.28	0.63

산성 질소 성분을 최소한으로 유지하며 최종적으로 처리하는 과정이 필요하다.

본 연구에서는 화학공정에서 흔히 사용하는 유기용매인 Acetone, Ethyl alcohol, Ethyl ether, Methyl alcohol 4 종류를 시험하였다. 유기용매는 반복적으로 재사용함으로써 경제성을 확보해 보고자 하였다. Fig. 2는 각각의 용매에 따른 침전물을 FT-IR을 이용하여 정성적으로 분석한 결과이다. Acetone 과 Methyl alcohol을 가하여 얻은 침전물은 3233 cm^{-1} , 3027 cm^{-1} 의 암모늄피크와 1049 cm^{-1} , 824 cm^{-1} , 716 cm^{-1} 에서 질산기의 피크를 뚜렷하게 보여줌으로써 질산암모늄이 충분히 회수되고 있는 것으로 판단된다 [15]. Ethyl alcohol이나 Diethyl Ether를 가하여 질산염을 용해한 후, 분리해낸 고체 침전물의 경우, 1049 cm^{-1} , 824 cm^{-1} , 716 cm^{-1} 등의 파장에서 황산피크가 나타는 것으로 보아 황산암모늄이 회수되는 것으로 보인다 [16]. 황산암모늄염은 에테

르나 에탄올에 대하여 질산암모늄염에 비하여 상대적인 용해도가 낮으므로 이온상 혼합염의 분리에 적용될 수 있었다.

고순도 질산암모늄 제품과 본 연구에서 합성한 시료의 IR 피크를 비교하였을 때, 거의 동일한 피크 패턴을 보여주고 있으므로 본 연구에서 아세톤이나 메탄올을 이용하여 추출한 고형침전물이 순도 높은 질산암모늄인 것으로 판단할 수 있다.

Fig. 3은 유기용매의 재사용에 따른 NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} 의 수용액 내 잔존변화량을 확인한 결과이다. 초기 시험용 폐수시료에는 NH_4^+ 가 9,500에서 10,200 ppm 있었으며, 질산이온(NO_3^-)이 9,400 ppm, 황산이온(SO_4^{2-})이 5,100 ppm 존재하였다. 이후 각각의 유기용매를 반복적으로 적용하여 염을 추출해내었을 때, 수용액 내에 존재하는 각각의 양이온과 음이온은 크게 낮아짐을 알 수 있다. 즉, 물과 잘 혼합될 수 있

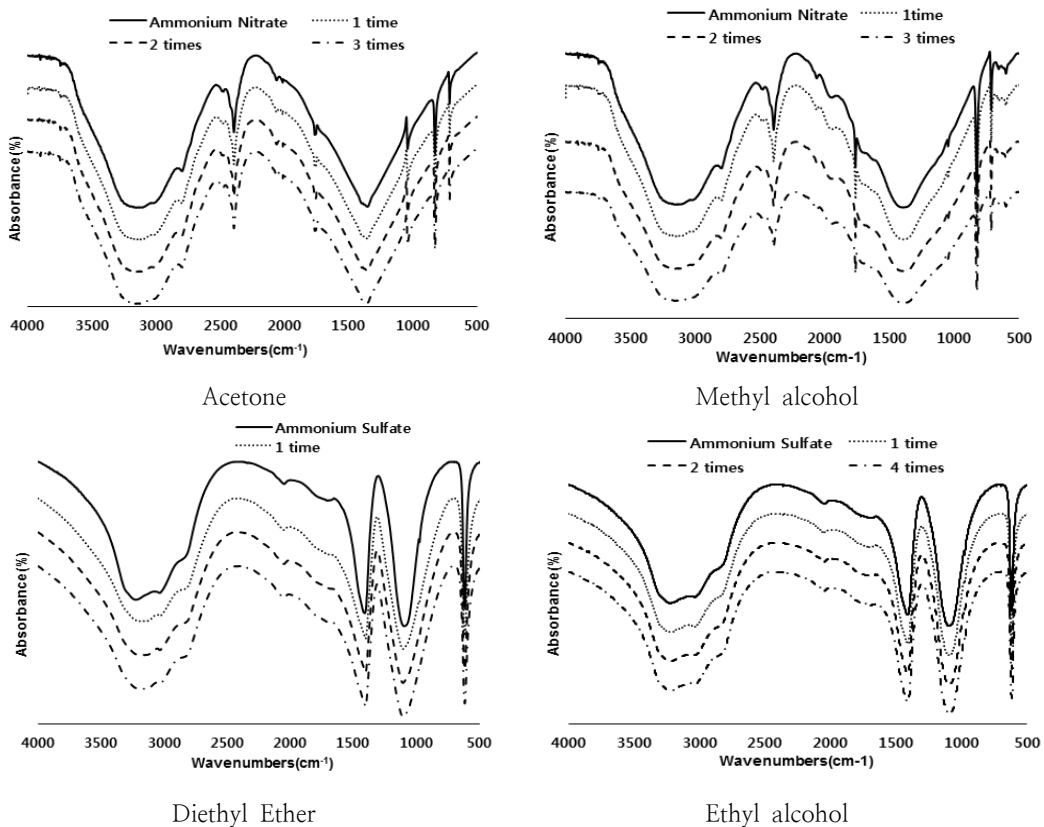


Fig 2. Characteristic peaks in FTIR spectrum of compound.

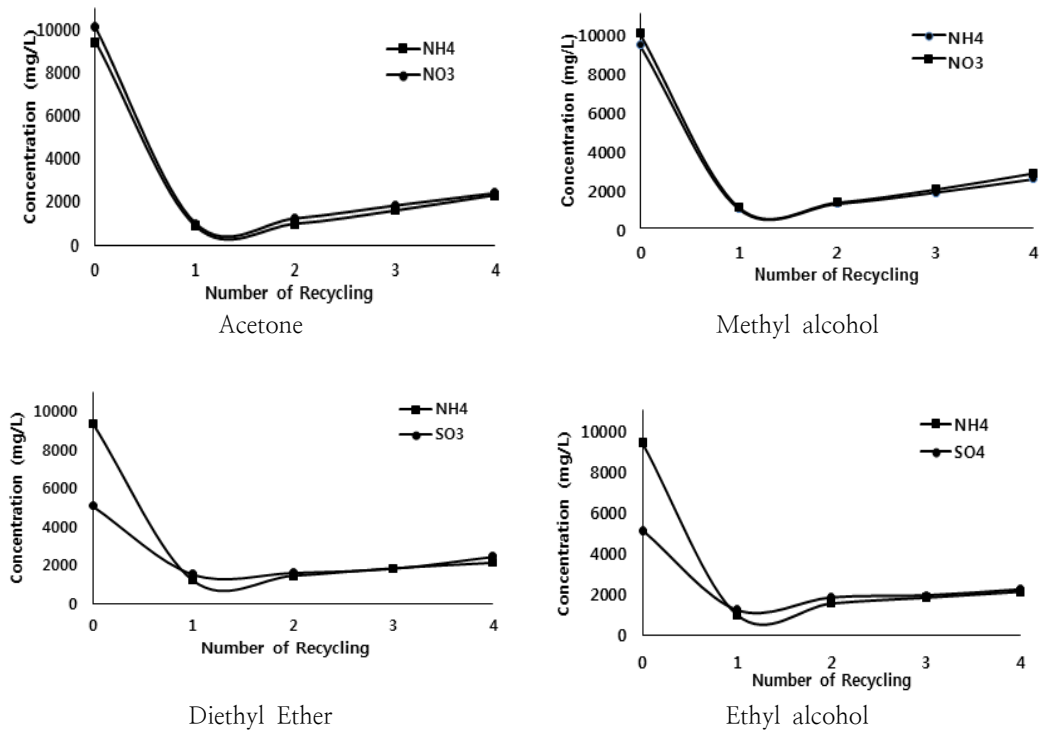


Fig 3. Characteristic peaks in Ion chromatograph of compound.

는 극성용매인 아세톤을 적용하여 질산암모늄염을 추출하였을 때, 약 961 ppm까지 질산이온이 낮아지면서 높은 중화염의 회수율을 보였다. 그러나 아세톤 용매를 반복적으로 재사용하며 고체염을 추출하였을 때, 원 폐수시료에 잔존하는 질산이온 농도는 점차 상승하여 4회 반복추출 시, 2,200 ppm 까지 올라가 질산이온 회수율은 76% 까지 낮아지는 것을 알 수 있다. 결국 폐수가 포함하고 있는 물의 상대적인 양이 증가하여 질산

암모늄과 황산암모늄의 용매 용해도에 따라 용질이 증가하기 때문에 잔존 이온량이 증가 하는 것으로 판단된다.

Table 2는 이온크로마토그래피를 이용하여 질산암모늄과 황산암모늄의 회수율과 용매의 재사용에 따른 회수율을 구한 값이다. 회수율은 식 5를 이용하여 구하였다.

Table 2. Extraction yield according to the organic solvent

Sample	Acetone (Ammonium Nitrate)	Methyl alcohol (Ammonium Nitrate)	Diethyl Ether (Ammonium Sulfate)	Ethyl alcohol (Ammonium Sulfate)
1	89.88	88.77	69.47	75.97
2	87.67	86.58	67.92	63.96
3	81.77	79.87	63.61	62.07
4	76.03	71.54	51.43	56.39

$$\frac{(\text{폐수의 } NO_3^-, SO_4^{2-} \text{ 농도} - \text{처리 후 } NO_3^-, SO_4^{2-} \text{ 농도})}{\text{폐수의 } NO_3^-, SO_4^{2-} \text{ 농도}} \quad (5)$$

질산암모늄의 경우 초기 회수율에 있어서 Acetone을 사용했을 때, 89.88 %로 가장 높게 나타났다. 황산암모늄의 경우 Ethyl alcohol을 사용했을 때, 회수율이 75.97 %로 높게 나타났다. 재사용횟수가 증가함에 따라 회수율이 점차 감소하는 것으로 나타났다.

4. 결 론

선박 배출 배가스 및 발생 폐수 제거를 위한 종래 기술은 공간적 제한을 고려하지 않았기에 소형선박에는 적합하지 않는 기술인 바, 본 연구는 동시처리용 습식 스크러버 폐세정액의 처리를 위한 자원화 요소기술개발의 일환이다. 전처리과정을 통하여 폐수에 포함되어 있는 불순물을 제거한 후, 질산이온과 황산이온을 유용한 비료상염형태로 회수하기 위하여 선택적 유기용매추출법을 도입하여 시험하였다. 최대 회수효율은 질산염이 89.88%, 황산염은 75.97%까지 얻을 수 있었다. 회수된 염들의 순도는 FT-IR 분석결과, 사용제품과 비교하여 매우 높은 것으로 판단되었으며, 성분 또한 거의 유사하였다. 따라서 상대적으로 저농도 수준으로 존재하는 잔존 이온들의 고효율 회수공정을 통하여 유용한 물질을 합성함으로써 최종 방류조건을 부합시킬 수 있는 새로운 방안을 제시해보았다.

감사의 글

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

References

1. K. Andersson, H. Winnes, environmental trade-offs in nitrogen oxide removal from ship engine exhausts, *Journal of Engineering for the Maritime Environment*, 225(1), 33-42 (2011).
2. M. M. E. Gohary, I. S. Saddiek, Utilization of alternative marine fuels for gas turbine power plant onboard ships, *International Journal of Naval Architecture and Ocean Engineering*, 5(1), 21-32 (2014).
3. M. S. Jang, H. C. Ko, Development of discharge water purification system in SOx-EGCS, *The Korean Society for Marine Environment & Energy*, 11, 63-67 (2009).
4. A. Andreasen, S. Mayer, Use of seawater scrubbing for SO₂ removal from marine engine exhaust gas, *Energy Fuel*, 21(6), 3274-3279 (2007).
5. S. M. Choi, I. S. Heo, S. J. Yang, A case study on the development of new process for treatment of waste waters from ships, *Journal of The Korean Society of Marine Environment & Safety*, 15(1), 71-78 (2009).
6. P. Kevin, T. James, Aqua ammonia process for simultaneous removal of CO₂, SO₂ and NO_x, *International Journal of Environmental Technology and Management*, 4, 3274-3281, (2004).
7. E. 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, 307-314, (1969).
8. N. ahmad, Factors affecting the kinetics of the heterogeneous oxidation of ammonium sulfites. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 65(1), 50-55, (2009).
9. J. H. Kim, M. K. Rho, T. S. Seo, Y. J. Yim, Preparation of phase stabilized ammonium nitrate(PSAN) containing potassium dinitramide(KDN) by a salting out process, *The Korean Society of Propulsion Engineers*, 3(1), 48-54, (2009).
10. 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*, 34(2), 103-108, (2001).
11. W. R. Kim, Y. J. Kwon, Y. M. Jo, , Y. C. Park, Effects of Potassium Sulfamate on Synthesis of Pottassium Dinitramide, *Journal of Korean Oil Chemists' Society*, 30(1), 57-63, (2013).
 12. A. Ralph Thompson, M. C. Molstad, Solubility and density isotherms-potassium and ammonium nitrates in isopropanol solution, *Industrial and Engineering Chemistry*, 37(12), 1244-1248, (1945).
 13. S. Thapa, T. Ha, H. Lee, A. Adelodun, Y. Jo, Recovery of ammonium ion as sturvite from flue gas scrubbing wastewater, *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, 19(1), 1-9 (2017).
 14. International Maritime Organization (IMO), Prevention of air pollution from ships MEPC 58/23, 30-40 (2008).
 15. J. Quaresma, Homemade explosives based in ammonium and urea nitrates, Master degree thesis, University of Coimbra, Portugal, (1983).
 16. M. A. Zawadowicz, S. R. Proud, S. S. Seppalainen, D. J. Cziczko, Hygroscopic and phase separation properties of ammonium sulfate/organics/water ternary solution, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 8875-8986 (2015).