



최종보고서

# 폐슬러지를 이용한 SOx 처리 연구

A Study on the Treatment of SOx  
by Using the Waste Sludge

한국원자력연구소

31-11

KAERI/RR-1825/98

최종보고서

## 폐슬러지를 이용한 SOx 처리 연구

A Study on the Treatment of SOx  
by Using the Waste Sludge

한국원자력연구소

## 제 출 문

소 장 귀하

본 보고서를 “폐슬러지를 이용한 SOx 처리에 관한 연구” 과제의  
최종 보고서로 제출합니다.

1998년 7월 일

연구팀명 : 사용후핵연료 기술개발팀

과제책임자 : 박장진

연 구 원 : 손종식

: 신진명

: 김종호

: 양명승

: 박현수

: 홍영돈

책임감수위원 : 서인석

감 수 위 원 : 이창우

# 요 약 문

## I. 제목

폐슬러지를 이용한 SO<sub>x</sub> 처리에 관한 연구.

## II. 연구의 목적 및 중요성

당소에서 개발한 산업폐수처리 약품 K로 산업폐수를 처리했을 경우 발생하는 폐슬러지를 이용하여 아황산가스를 처리했을 때 처리효율, pH변화, 흡수능 등을 기존의 석회법, 석회석법 등과 비교하였으며, 아황산가스를 흡수하고 난 폐흡수액을 산업폐수처리에 재활용 하였을시 그 처리 특성을 살펴보고자 하였다. 이렇게 하므로써 기존의 아황산가스 흡수법을 개선할 수 있을 뿐만 아니라 자원을 재활용할 수 있고 폐수발생 또한 줄일 수 있어 환경 측면에서 매우 중요하다.

## III. 연구 내용 및 범위

본 연구개발의 내용 및 범위는 첫째, 아황산가스의 제거를 위한 습식 석회공정(wet lime/limestone FGD)에서 첨가제인 약품 K의 첨가 영향을 파악하기 위하여 아황산가스 제거실험을 수행하였다. Lab-scale의 실험장치에서 석회(lime, CaO), 석회석(limestone, CaCO<sub>3</sub>) 각각에 대하여 약품 K를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우의 아황산가스의 제거 효율, pH 변화, 발생 슬러지량, 슬러지의 특성 등을 조사하였다. 이를 통하여 약품 K의 최적 첨가량을 결정하였다.

둘째, 최적 조건에서 발생된 슬러지를 산업폐수 처리에 재활용하는 실험을 실시하였다. 대전 1,2 공단에 위치한 S회사의 염색폐수를 대상

으로 발생한 슬러지의 상등액, 슬러지와 상등액의 혼합액 각각에 대하여 탁도, 색도, COD 제거효율을 조사하였다. 이를 통하여 최적의 pH와 최적 주입량을 결정하였다.

끝으로, 본 공정의 경제성 예비분석을 위하여 기존공정과 본 공정에 있어서 폐흡수액의 경제적 가치를 예비적으로 비교 분석하였다.

#### IV. 연구결과 및 활용에 대한 건의

##### 1. 아황산 제거 실험에 관한 연구

- 약품 K의 첨가량이 많을수록 제거효율은 떨어지며,  $Mg^{++}$  이온의 농도가 0.555 mole 이하에서는 제거효율이 높아진다.
- 최적의 첨가량은  $Mg^{++}$  이온의 농도가 0.186 mole ( $Ca^{++} : Mg^{++} = 1 : 0.5$ )이다.
- 발생하는 슬러지량은 약품 K를 첨가했을 때 40~50 % 감소하며, 슬러지 밀도도 높아 침전성이 좋아진다.
- 약품 K의 첨가의 영향은 석회(lime)이나 석회석(limestone)에서 같은 효과를 나타낸다.

##### 2. 염색폐수 처리 연구

- 상등액과 혼합액 주입효과는 혼합액이 다소 효과적이다.
- 최적의 pH는 12 이며, 최적의 주입량은 1 % v/v 이다.
- 혼합액의 경우, 제거효율은 탁도 96 %, 색도 82 %, COD 52 % 이다.
- 따라서 약품 K가 첨가된  $SO_2$  슬러지는 염색폐수처리에 재활용이 가능하다.

### 3. 예비 경제성 분석

- 우리나라의 배연탈황기술은 대부분 외국의 기술에 의존하고 있으며 기술료로서 일정액의 착수금과 3~5%의 경상기술료를 지불하고 있다. 따라서 이에 대한 기술자립이 시급히 요구된다.
- 기존 석회석공정의 폐흡수액 가치는 부산물 석고의 재활용으로 인해 톤당 350원정도 예상되나 본 공정의 경우는 최소 톤당 10,000원 이상 예상된다.
- 기존의 석회석 공정에 본 연구의 개념을 도입한다면 석고 탈수 공정과 폐수처리 공정을 생략할수 있으므로 이에 대한 시설투자비가 절감될수 있으며 폐수처리 약품비, 시설운영비 등이 절감될 수 있을 것으로 예상된다.
- 좀더 정확한 경제성 분석을 위해서는 향후 이에 대한 추가 연구가 절실히 요망된다.

# SUMMARY

## I. Project Title

A Study on the Treatment of SO<sub>x</sub> by Using the Waste Sludge.

## II. Object and Importance of Project

SO<sub>x</sub> removal experiment was performed with waste sludge arising from the industrial waste water treatment process with reagent K developed by KAERI.

Experimental result was compared with that of existing experiment performed with lime/limestone from the perspective of removal efficiency, pH variation and absorption capacity. Treatment characteristics of industrial waste water was also performed with waste sludge resulting from previous SO<sub>x</sub> removal experiment.

This is believed to be important from the environmental point of view because it will be useful not only to improve the existing SO<sub>x</sub> absorption method but also to reduce the waste arising by recirculation of the resources.

## III. Scope and Contents of the Project

SO<sub>x</sub> removal experiments were performed to evaluate the effect of reagent K addition on the wet lime/limestone FGD, one with reagent K and the other without reagent K.

Experimental results in each case were compared from the

perspective of removal efficiency, pH variation, sludge arisings and sludge characteristics. Optimum amount of reagent K was decided. Other experiment was performed to evaluate the applicability of waste sludge to the treatment of industrial waste water. Experiment was done with the waste water taken from dyeing company S located in Taejon industrial province 1 and 2.

Experiments for supernatant from the waste sludge and mixture of sludge and supernatant was performed to study turbidity, color, COD removal efficiency. Optimum pH and injection amount were decided.

#### IV. Results and Proposal for Applications

##### 1. SO<sub>x</sub> removal experiment

Removal efficiency decreases with large amount of reagent K added and increases under 0.555 molar concentration of Mg<sup>++</sup>. Optimum addition of reagent K was when molar concentration of Mg<sup>++</sup> becomes 0.186 (Ca<sup>++</sup> : Mg<sup>++</sup> = 1 : 0.5). Sludge arising decreases about 40 ~50 % with reagent K added, and settling property becomes better due to high density. Effect of reagent K addition is the same in lime and limestone experiment.

##### 2. Treatment of dyeing waste water

Addition of reagent K was a little more effective in the mixture than in the supernatant. Optimum pH and injection amount turned out to be 12 and 1 % v/v, respectively. Turbidity, color, COD removal efficiency was 96%, 82% and 52%, respectively. It can be concluded that waste sludge resulting from SO<sub>x</sub> removal



with reagent K can be reused in the treatment of the industrial waste water such as dyeing waste water.

### 3. Preliminary cost analysis

It is the current situation that most of our flue gas desulphurization technology is dependent on foreign countries. Technology self-establishment is, therefore, urgently needed to save royalty which has been paid to foreign countries .

The extra befenit that is expected by circulating gypsum in the existing limestone process is estimated to be 350 won/ton, while that of our process is expected to be over 10,000 won/ton.

More cost befenit is expected in the various aspects of initial investment, reagent, and maintenance costs by applying our concept to existing limestone process. Further study is needed for more accurate cost analysis.

# 목 차

제 1 장 서론	12
1. 서설	12
2. 배연탈황 공정의 기술개발 현황	15
제 2 장 본론	20
제 1 절 SO <sub>2</sub> 제거실험	20
1. 실험 장치 및 방법	20
2. 실험결과 및 고찰	24
제 2 절 SO <sub>2</sub> 폐흡수액을 이용한 염색폐수 처리에의 재활용 실험	35
1. 실험 장치 및 방법	35
2. 실험결과 및 고찰	38
제 3 절 예비 경제성 분석	49
제 3 장 결론 및 건의사항	55
참고 문헌	57

## Table List

Table 2-1	Properties of reagent K-----	23
Table 2-2	Properties of Supernatant-----	36
Table 2-3	Properties of dyeing wastewater-----	36
Table 3-1	연료 및 용도별 오염물질 배출량-----	51
Table 3-2	배연탈황 기술제휴 현황-----	52

## Figure List

Fig. 2-1	Picture of experimental apparatus-----	20
Fig. 2-2	Schematic diagram of the experimental apparatus of the bubbling reactor-----	22
Fig. 2-3	The change of SO <sub>2</sub> Concentration on the reaction time at different air flow rate-----	26
Fig. 2-4	The change of SO <sub>2</sub> Concentration on the reaction time at different additive concentration-----	27
Fig. 2-5	The change of pH on the reaction time at different additive concentration-----	28
Fig. 2-6	The change of SO <sub>2</sub> Concentration and pH as function of the reaction time with CaO-----	30
Fig. 2-7	The change of sludge volume on the time at different Mg <sup>++</sup> concentration-----	31
Fig. 2-8	The effect of the addition of additive on the sludge volume after 12 hours-----	32
Fig. 2-9	The change of SO <sub>2</sub> Concentration and pH as function of the reaction time with CaCO <sub>3</sub> -----	34
Fig. 2-10	Removal efficiency of COD and Turbidity of dyeing wastewater by supernatant of 1 % v/v-----	39
Fig. 2-11	Removal efficiency of COD and Turbidity of dyeing wastewater by mixture of 0.5 % v/v-----	40
Fig. 2-12	Removal efficiency of COD and Turbidity of dyeing wastewater by dosage of supernatant at pH 12 -----	41
Fig. 2-13	Removal efficiency of COD and Turbidity of	

	dyeing wastewater by dosage of mixture at pH 12-----	42
Fig. 2-14	Removal efficiency of COD and Turbidity of dyeing wastewater by dosage of supernatant and mixture at pH 12-----	43
Fig. 2-15	Settling curve of dyeing wastewater sludge at pH 12 -----	45
Fig. 2-16.	Picture of dyeing wastewater treated by 1 %(v/v) supernatant of SOx absorbed slurry-----	46
Fig. 2-17.	Picture of dyeing wastewater treated by 1 %(v/v) mixture of SOx absorbed slurry-----	46
Fig. 2-18	Removal efficiency of COD, Color and Turbidity of dyeing wastewater by supernatant of 1 %(v/v) at pH 12-----	47
Fig. 2-19	Removal efficiency of COD, Color and Turbidity of dyeing wastewater by mixture of 1 %(v/v) at pH 12-----	47

# 제 1 장 서 론

## 제1절 서설

아황산가스는 주로 화석연료의 연소와 산업공정을 통해 발생되는 산성비, 호흡기 질환 등의 요인으로 작용하기 때문에 선진국에서는 70년대부터 아황산가스 저감을 위한 각종 정책을 수행하여 큰 효과를 거두고 있다. 현재까지 국내외적 상황변화에 대응할 국내 환경관련산업의 기술수준은 만족할 만한 수준에 이르고 있지 못하고 있는 실정이다.

아황산가스 배출을 저감하는 방법으로는 황분이 적은 연료의 사용, 청정연료의 보급확대, 고체연료의 사용규제 및 습식 및 건식 배가스 탈황법, 연소로나 duct에 sorbent를 주입하는 방법들이 개발되어 왔다[1, 2].

우리나라의 경우 매년 총연료 사용량은 증가하고 있으나 저유황사용등의 연료규제를 실시하고 있는 대도시 지역인 서울의 경우 1980년 0.094ppm에서 매년 큰 폭으로 감소하여 1992년 0.035ppm까지 감소하는 등 환경대기중의 아황산 가스의 농도감소가 두드러지게 나타나고 있다[3].

그러나 대기중의 아황산가스농도 수준으로 보아 아직도 미흡한 실정이며 대도시를 제외한 비규제지역의 경우 아황산가스 배출량 및 농도는 계속 증가하고 있는 것으로 나타나고 있어 오염심화에

대한 우려의 목소리가 높아지고 있다. 따라서 현재 실시중인 연료 규제나 청정연료의 사용의무화외에 아황산 가스 배출량이 큰 산업 시설 및 연소시설에 대하여는 배연탈황공정의 도입이 적극적으로 이루어져야 한다.

현행 대기보전법에서 예시하고 있는 배출허용기준은 1999년 이후 일반 보일러의 경우 540ppm, 화력발전시설의 경우 270ppm으로 강화되고 있어[4] 이러한 기술준수를 위하여는 처리비용이 저렴하며 처리효율이 우수한 배연탈황기술이 필요하다.

한편, 우리연구소에서 박 등[5, 6, 7]은 산업폐수처리 약품을 개발하여 좋은 처리결과를 얻었고 그 사업성도 우수한 것으로 보고하였다.

지금까지 산업폐수처리 약품 K를 이용하여 산업폐수를 처리하였을 때는 알루미늄염, 철염 등과 같이 폐슬러지를 재활용법을 고려하지 않았으나 본 연구에서는 산업폐수 약품 K의 폐슬러지를 이용하여 재활용하는 방법을 강구하기 위하여 그 첫 단계로서 폐슬러지의 대용물인 약품 K와 석회, 석회석을 이용하여 아황산가스 흡수실험을 수행하였다.

이를위해, 현재 가장 널리 사용되고 있는 기존의 석회법, 석회석법과 당 연구팀의 고유 개념인 약품K와 석회, 약품K와 석회석 혼합액의 아황산가스 흡수특성 즉 흡수효율, 흡수액의 pH변화, 흡수능 을 비교실험하였다. 또한, 폐흡수액을 산업폐수 처리에 재활용하기 위하여 산업폐수중 염색폐수를 선정하여

이의 처리효율, 적정주입량, 슬리지 특성 등을 검토하였다.

따라서 본 연구결과가 산업화 된다면 산성비의 주된 요인인 SOx 처리는 물론 SOx를 흡수한 폐흡수액을 산업폐수처리에 재활용할 수 있어 폐기물 발생량을 감소시키고 자원을 재활용할 수 있는 경제적이고 처리효율이 좋은 공정이 될 것이라 사료된다.

끝으로, 본 방법은 염색 염료폐수 뿐만아니라 피혁폐수, 제지폐수, 식품폐수, 하수종말처리장폐수, 중금속함유 폐액 등 다양한 산업폐수 처리에 적용 될 수 있으며 이에 대한 특허를 기 출원한 바 있다. 현재 이분야에 대한 연구는 전쟁이라 할 만큼 치열하게 전개되고 있으므로 본 보고서에서는 사업화되기 전까지는 기술보호 차원에서 가급적 중요한 정보를 노출하지 않으려고 노력하였다.



## 제2절 배연탈황기술의 현황

본 보고서에서는 새로운 방법의 아황산가스처리법을 제안하기에 앞서 우선 아황산가스의 특성에 대하여 알아보았고 실제 국내 산업 현장에서 사용하고 있는 아황산 가스 처리법의 기술동향 및 국내외 배연탈황 공정의 대부분을 차지하고 있는 습식배연탈황의 개발 현황에 대하여 언급하였다.

### 1. 연소배가스의 특성

화석연료의 연소에 따라 발생하는 배가스중에는 황산화물, 질소산화물, 먼지, 중금속등 대기오염 물질이 존재한다. 이러한 오염물질에서 황산화물을 제거하기 위하여 이용되는 단위공정의 종류로는 흡수, 산화, 촉매환원, 흡착 등을 들 수 있다.

화석연료의 연소시 발생하는 배가스의 대부분은 산소와 질소 등이며 그중 아황산가스 농도는 800~2500ppm의 범위로 매우 적게 존재하며 동시에 먼지등의 입자성분과 질소산화물, 염화수소 등의 가스성분과 함께 배출된다.

일반적으로 배가스중의 아황산 가스농도는 0.7%유연탄을 연소하면 약 600ppm, 1.6% 중유 연소시에는 약 900ppm , 그리고 3wt% 황함유 석탄을 연소하면 약 2600ppm 정도배출되는 것으로 실험결과 나타나고 있다.

## 2. 배연탈황 공정의 기술개발 현황

### 가. 일반현황

현재까지 개발된 배연탈황공정은 수십여 가지에 이르고 있고 개발된 각 공정마다 그 특징과 장단점을 지니고 있어 엄밀한 의미로 정확한 비교는 곤란하다. 배연탈황공정은 크게 비재생공정(Limestone, Lime, Limestone & Lime, Dual-Alkali 등)과 재생공정(Magnesia, Wellman-Lord, Citrate, Aqueous Carbonate 등)으로 나뉘어 지며 제거공정의 특성 및 흡수제의 수분함량에 따라 재생과 비재생공정으로 구분된다.

현재 가장 널리 상용화되어 있는 처리방식은 비재생습식 석회공정으로 기술적인 완성도 및 신뢰성면에서 가장 우수하다고 알려져 있다. 이러한 습식법의 경우 초기투자비가 크고, 설치면적이 크며 폐기물의 발생량이 많고 폐수처리 및 장치부식의 문제점을 안고 있다.

건식법은 일반적으로 초기투자비 및 에너지소모율이 작고 부산물의 처리비용도 감소하는 장점을 나타내지만, 제거효율이 낮고 대형시설의 경험이 적은 단점이 있다.

미국의 경우 설비의 80%는 습식석회공정(Wet lime/ limestone FGD)이며 건식공정인 spray dryer공정이 10%, 기타가 10%로 구성되어 있다. 부산물의 회수는 재생공정과 약간의 습식공정에서 이루어지고 있으나 대부분의 공장에서는 폐기물로 처리하고 있다. 또한 일본의 경우 설비의 99%는 습식공정으로 구성되어 있고 습식공정

에서 생성되는 부생석고는 재활용율이 매우 높다.

#### 나. 습식 배연탈황공정

효율적으로 배가스중의 아황산가스를 제거하기 위해서는 화학적으로 이산화황이 충분해야 하며 공정조건에서 화학반응이 잘 일어나도록 해야한다. 특히 기-액 혼합 및 접촉시간이 매우 중요한데 이를 맞추어 주기위해 slurry를 이용, 많은 양의 흡수제가 배기가스와 접촉토록 한 것이 습식공정이다.

최근까지도 아황산가스를 칼슘과 반응시켜 석고( $\text{CaSO}_4$ )나 황산암모늄을 만드는 공정이 주종을 이루고 있다. 일반적인 흡수제인 석회석 슬러리의 흡수효율을 향상시키기 위해서는 첨가제를 가하는 공정도 소개되고 있다. 일반적인 회수물질인 석고이외의 형태의 부산물을 얻기위한 형태의 공정으로는 황산을 회수하는 공정, 황을 회수하는 공정 등으로 구분할 수 있다. 이러한 화학반응에 의한 처리공정은 특성상 장치의 규모가 커지고 많은 비용이 들며 처리후 2차 오염문제가 발생하는 등의 문제점이 나타나고 있어 장치의 규모를 줄이고 2차오염의 문제가 적은 공정의 개발이 요구되고 있다.

석회를 사용하여 이산화황을 제거하면 이산화황제거율은 95%, 칼슘이용률은 90% 정도로 높아 석고보드, 시멘트용으로 사용되고 있으나 입경이 작아 탈수성과 순도가 떨어지는 단점이 있다. 또한 석회를 이용하여 이산화황 흡수시 슬러리내 아황산염과의 반응에 의하여 스케일링으로 인한 관의 폐쇄 및 마모의 문제점을 안고 있

다.

습식공정의 하나로 dual-alkali 공정이 있는데 이공정의 SO<sub>x</sub> 제거율은 95%이상이며, SO<sub>x</sub>는 NaOH 와 반응시켜 석회 탱크에서 재생할 수 있다. 침전 Ca 는 여과공정과 세척공정을 거친후에 재생한다. 또한 최근에 공정이 compact 하며 순도가 높은 부산물의 생산이 가능한 공정으로 일본에서 개발된 CHIYODA (The Chiyoda Throughbed-121 Flue Gas Desulfurization Process)이 알려져 있는 바 이 공정의 특징은 순도가 높은 석고를 부산물로 회수하는 것이며 이에 따라 폐기물의 발생이 적어지는 장점이 있다.

다. 문제점

지금까지 살펴본 공정의 문제점을 정리하면 다음과 같다.

1) 현재 가장 널리 상용화 되어 있는 비재생습식 석회석 처리법의 경우 초기 투자비가 크고 설치면적이 크며 폐기물의 발생량이 많고 폐수처리 및 장치부식의 문제점을 안고 있다.

2) 현장에서는 이산화황 탈황제로서 CaCO<sub>3</sub>나 CaO를 대부분 많이 사용하고 있는데 반응물인 석고를 석고보드 및 시멘트의 원료물질로서 활용하고 있으나 순도가 낮은 문제점이 있다.

3) 따라서 폐기물의 재활용에 관한 연구가 진행되고 있지

만 경제적이고 효율적인 재활용 방법을 만족시키지 못하고 있다.

### 3. 국내 배연탈황 기술동향

우리나라는 현재 연료 연소시설에서 발생하는 아황산 가스처리는 거의 이루어지지 않고 있으며 배출허용기준도 저유황연료를 사용할 경우 처리설비가 없어도 준수가 가능하도록 규정되고 있다.

현재 국내에서 운전되고 있는 아황산가스의 처리설비를 살펴보면 황산제조시설의 경우 황산화수를 위하여 분무탑과 벤츄리 세정장치와 같은 세정설비가 가동중에 있고 제철공장에 탈황설비 등이 설치되어 있다. 그러나 이러한 기술의 대부분도 선진국의 기본설계 기술을 도입하여 설치하는 단계에 머무르고 있다.

국내 도입기술의 대부분은 습식비재생 배연탈황공정이다. 그러나 이러한 기술도입은 상당료의 기술료를 지급해야 하고 기술예속으로 인한 지속적인 비용부담으로 이어지게 되므로 국가에서는 국가기술 선도사업인 G-7 Project를 통하여 기술개발을 서두르고 있다.

## 제 2 장 본 론

### 제 1절 SO<sub>2</sub> 제거 실험

#### 1. 실험 장치 및 방법

##### 가. 실험장치

실험장치는 크게 가스공급장치, 반응기, 배출가스의 분석장치로 구성되어 있다. 우선 시험에 사용된 반응기는 직경이 8 cm, 높이 40 cm 인 원통으로 재질은 아크릴을 사용하여 반응기 내부를 볼 수 있도록 하였다. 반응기 중앙에 설치된 직경 0.8 cm 의 스테인레스관을 통하여 SO<sub>2</sub> gas 가 공급되도록 하였다. SO<sub>2</sub> 는 반응기 바닥에서 분사되고 SO<sub>2</sub> 와 함께 공급된 공기의 힘에 의해 제트 버블링을 형성하여 흡수액의 교반이 이루어지도록 하였다. 그림 2-1은 실제 사용된 실험장치를 나타낸 사진이다.

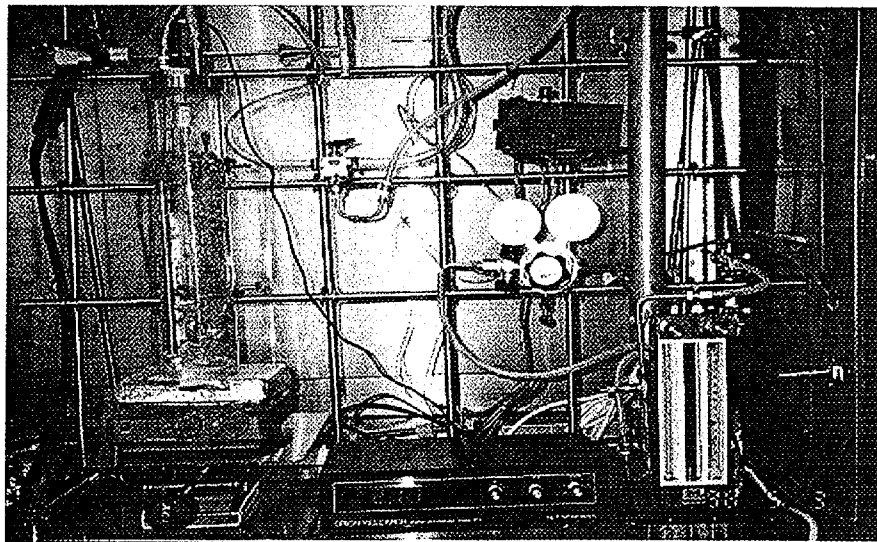


Fig. 2-1 Picture of experimental apparatus

SO<sub>2</sub> gas는 고압력으로 액화하여 저장된 봄베(bombe)로부터 압력조절기(regulator)로 조절한 후 유량계를 거쳐 가스 혼합기(Mixing vessel)로 공급된다. SO<sub>2</sub> gas의 농도는 압축공기로 조절하는데 압축공기는 압력조절기와 유량계를 거쳐 가스 혼합기로 공급되어 SO<sub>2</sub> gas와 균일하게 혼합된다. 3 방향밸브는 반응기로 보내기 전에 공급되는 SO<sub>2</sub> gas의 초기농도를 알 수 있도록 하기 위하여 설치되었으며 또한 흡수액과 반응시간을 정확히 조절하기 편리하도록 하는 역할을 한다. 흡수액과 SO<sub>2</sub> gas가 반응한 후의 배기가스는 배출관을 통하여 배출되며 배출관에는 gas 분석기를 설치하여 실험시간동안 배출되는 gas의 농도를 연속적으로 측정할 수 있도록 하였다.

또한 반응기에는 pH meter를 설치하여 반응시간동안 pH 변화를 측정할 수 있도록 하였다. 그림 2-2는 실험장치와 흐름도를 간략하게 나타낸 것이다.

#### 나. 사용시약 및 재료

##### 1) 시약

실험에 사용된 석회(lime, CaO)는 공업용으로 시판되는 석회를 사용하였고 순도는 70 % 이다. 또 석회석(limestone, CaCO<sub>3</sub>)은 1급 시약을 사용하였으며 순도는 98 % 이고, 입자의 크기는 200  $\mu\text{m}$  이하의 아주 미세한 입자를 사용하였다.

##### 2) 약품 K

첨가제로 사용된 약품 K는 소금을 만드는 염전에서 바닷물을 농축하여 소금(NaCl)이 가라앉은 후의 용액으로 바닷물의 미세원소들이 농축되어 있으며 상대적으로 염분(NaCl)은 적은 특징을 지닌다. 따라서 약품 K는 염전에서 부산물로 얻어지며 대부분의 염전에서 버려지는 물질이다. 약품 K의 주요성분을 분석하면 표 2-1과 같으며 Ca<sup>++</sup> 이온

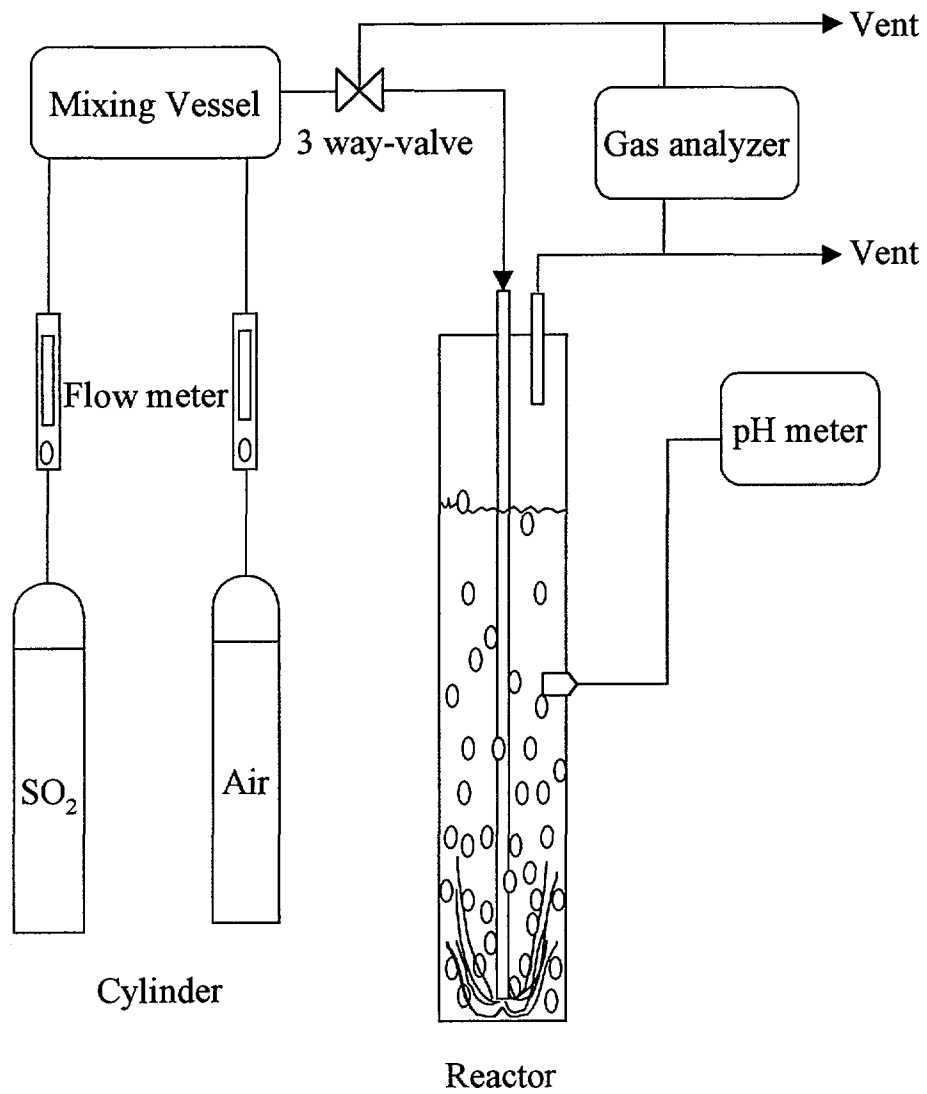


Fig. 2-2 Schematic diagram of the experimental apparatus of the bubbling reactor



10,862 mg/ℓ, Mg<sup>++</sup> 이온 40,643 mg/ℓ 등으로 유용한 이온들이 매우 많음을 알 수 있다. 또한 Mg<sup>++</sup> 이온의 mole농도는 1.672 mole에 해당한다.

Table 2-1 Properties of reagent K

unit : mg/ℓ

Elements	Mg <sup>++</sup>	Ca <sup>++</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>
Concentration	40,643	10,862	45,000	29,000	190,000

다. 실험 및 분석 방법

1) 실험 방법

실험은 회분식으로 수행되었으며 흡수액은 1 ℓ로 고정하였다. SO<sub>2</sub> gas의 농도는 2700 ppm으로 고정하였으며 흡수액과의 반응온도는 실온(17~20℃)에서 수행하였다. 흡수액의 교반은 공급되는 기체의 압력에 의하여 이루어지도록 하였다.

흡수액은 일정량의 석회(CaO)와 석회석(CaCO<sub>3</sub>) 각각에 대하여 첨가제인 약품 K의 농도를 변화시켜 준비하였다. 석회/석회석을 이용하는 습식세정공정에서 석회/석회석의 농도는 일반적으로 3~5 wt%로 알려져 있다. 따라서 본 실험에서도 공업용 석회(CaO)의 경우, 석회 30 g (3 wt%)를 취하고 여기에 약품 K를 각각 0, 111, 332, 665 ml를 첨가한 후 수돗물로 1 ℓ가 되도록 하였으며, 또 약품 K만으로 1 ℓ가 되도록 하였다. 이 때 흡수액의 석회에 의한 Ca<sup>++</sup>의 mole 농도는 석회의 순도를 고려할 때 0.375 mole에 해당한다. 시약급인 석회석(CaCO<sub>3</sub>)의 경우, 석회석에 의한 Ca<sup>++</sup>의 mole 농도가 석회석의 순도를 고려하여 0.375 mole이 되도록 38 g을 취하고 약품 K를 첨가하여 흡수액을 준비하였

다. 약품 K의 첨가 비율은 석회/석회석의  $\text{Ca}^{++}$  이온 mole농도와 약품 K의  $\text{Mg}^{++}$  이온 mole농도의 비를 기준으로 하였다.  $\text{Ca}^{++} : \text{Mg}^{++}$ 이온의 mole농도 비가 각각 1 : 0( $\text{Mg}^{++}$  0 mole), 1 : 0.5( $\text{Mg}^{++}$  0.186 mole), 1 : 1.5( $\text{Mg}^{++}$  0.555 mole), 1 : 3( $\text{Mg}^{++}$  1.112 mole), 1 : 4.5( $\text{Mg}^{++}$  1.672 mole)가 되도록 약품 K를 첨가하였다.

$\text{SO}_2$  gas의 flow rate는 22 psi 압력하에서 34~93 ml/min 범위 내에서 유량을 변화시켰고, 공기의 flow rate는 20 psi 압력하에서 10~30 l/min 범위 안에서 유량을 변화시켰다.  $\text{SO}_2$  gas와 공기는 가스혼합기에서 완전 혼합되어  $\text{SO}_2$  gas의 농도가 2700 ppm이 되도록 유량을 조절하고 매 실험마다 반응기로 공급되기 전에 3 방향밸브를 열어 10분간 농도를 확인하였다.

반응후 배출되는  $\text{SO}_2$  gas의 농도는 배출관에 설치된 가스분석기로 연속적으로 측정하고 반응시간동안의 흡수액의 pH 변화는 반응기에 설치된 pH meter에 의하여 연속적으로 측정하였다.

반응시간은 배출되는  $\text{SO}_2$  gas의 농도가 1000 ppm 이상 즉,  $\text{SO}_2$  gas의 제거효율이 약 60 % 이하가 되었을 때까지 실시하였다.

## 2) 분석 방법

$\text{SO}_2$  gas의 분석은 가스분석기(KANE-MAY, KM9106)에 의하여 분석하였고 약품 K와 흡수액의 원소분석은 한국원자력연구소 화학분석실에 의뢰하여 분석되었는데 원자흡수분광광도계(Atomic Absorption Spectrometry), 유도결합플라즈마 분광계(Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry) 등 기계분석법에 의하여 분석되었다.

## 2. 실험 결과 및 고찰

예비실험을 통하여  $\text{SO}_2$  gas 공급관의 직경이 0.8 cm로 결정하였다. 다공성을 지닌 산기구(diffuser)는 반응이 조금 진행되면 바로 막힘

현상이 일어나고 직경이 0.5 cm인 관도 반응이 오래 진행되면 공급관의 tube에 압력이 주어져 공급되는 SO<sub>2</sub> 농도에 영향을 주었다.

그림 2-3은 석회 3 wt%와 Mg<sup>++</sup> 0.186 mole을 함유한 흡수액에 대하여 공기의 flow rate를 달리했을 때 배출되는 SO<sub>2</sub> 농도를 나타낸 것이다. 배출되는 SO<sub>2</sub> 농도가 270 ppm(제거 효율 90 %)에 도달하는 시간은 공기 유속이 10, 20, 30 ℓ/min 일 때 각각 215분, 142분, 76분이다. 이것은 공기의 유속이 30 ℓ/min의 빠른 유속에서도 기-액 사이에 물질전달이 잘 일어남을 의미한다. 그러나 유속이 적을수록 기-액간의 접촉시간이 길어져 처리효율이 좋음을 알 수 있다. 앞으로의 진행되는 실험에서는 공기의 유속을 20 ℓ/min으로 고정하여 실험을 수행하였다.

그림 2-4는 약품 K의 첨가량에 따라서 배출되는 SO<sub>2</sub> 농도변화를 나타낸 것이다. Mg<sup>++</sup> 이온이 0.186, 0.555 mole이 첨가되었을 때 SO<sub>2</sub>의 제거효율은 Mg<sup>++</sup> 이온이 첨가되지 않은 경우(석회만으로 처리할 때)와 비교하여 다소 높음을 알 수 있다. 이 때의 Ca<sup>++</sup> : Mg<sup>++</sup>이온의 mole 농도 비는 각각 1:0.5, 1:1.5 이다. 그러나 Mg<sup>++</sup> 이온이 1.112, 1.672 mole이 첨가되었을 때는 SO<sub>2</sub>의 제거효율이 크게 떨어진다. 약품 K의 첨가량이 증가할수록 제거효율이 떨어지는 원인으로 Mg<sup>++</sup> 이온과 Cl<sup>-</sup> 이온의 증가를 들 수 있으나 정확한 원인은 더 많은 실험이 필요할 것으로 생각된다. 결론적으로 Mg<sup>++</sup> 이온의 첨가는 0.555 mole 이하로 하는 것이 처리효율을 증가시킬 수 있다.

그림 2-5 는 약품 K의 첨가량에 따라서 반응시간동안 흡수액의 pH 변화를 나타낸 것이다. 석회 흡수액의 경우 pH는 12.8에서 시작하지만 약품 K가 첨가된 경우에는 pH가 10~9에서 시작하고 약품 K의 첨가량이 적은 경우는 석회 흡수액과 유사한 곡선을 그리며 pH값이 떨어진다. 약품 K의 첨가량이 많은 경우는 SO<sub>2</sub>의 제거효율이 크게 떨어질 뿐만 아니라 pH값도 낮게 유지된다. 모든 pH곡선의 변화는 S자 유형을 나타내며 반응시간이 30분 경과했을 때 큰 변곡점을 나타낸다. 이점은 다음과 같은 반응에서 HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq)의 급격한 증가를 의미한다.

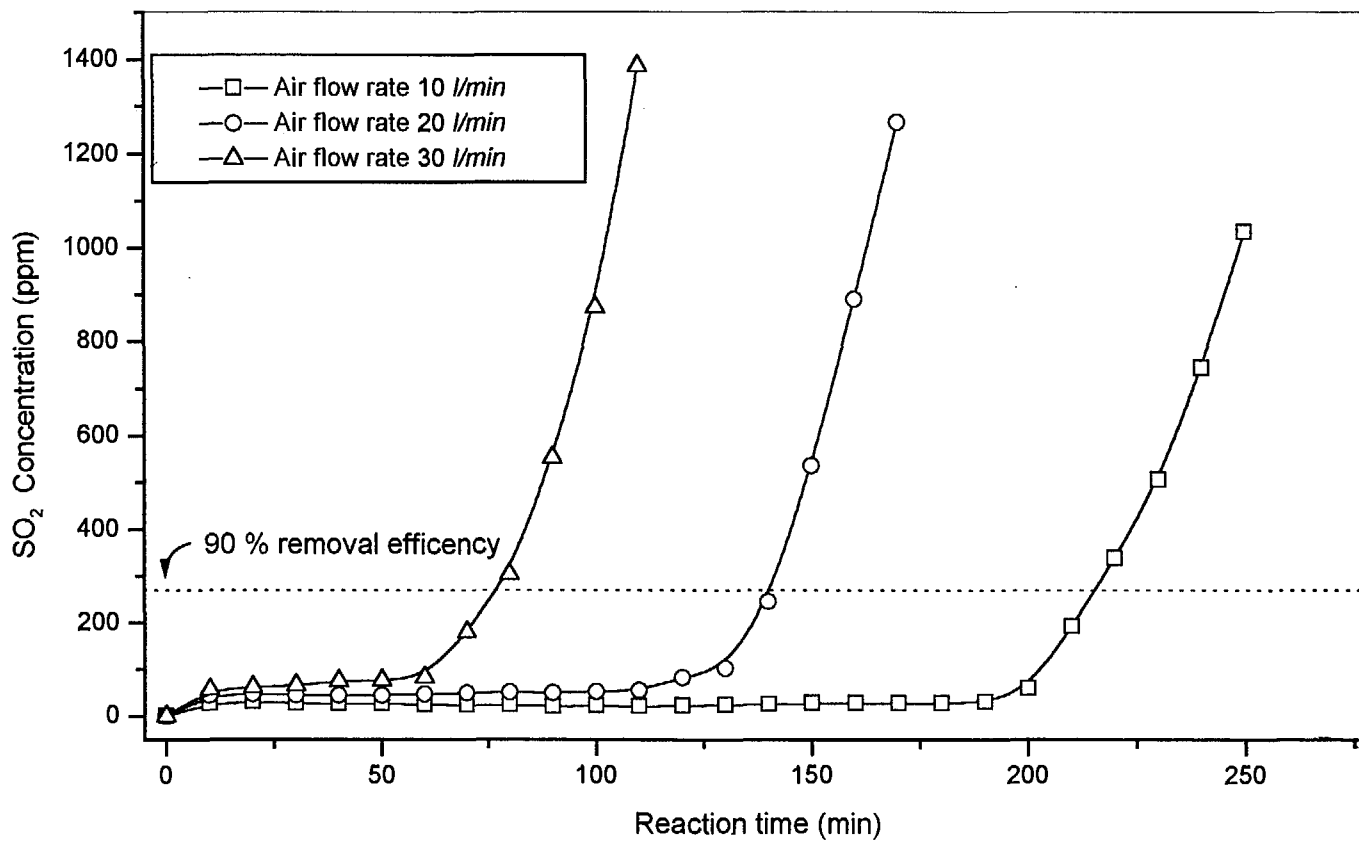


Fig. 2-3 The change of SO<sub>2</sub> Concentration on the reaction time at different air flow rate (Input SO<sub>2</sub> = 2700 ppm, Adsorption liquid = CaO 3 wt% + Mg<sup>++</sup> 0.186 mole)

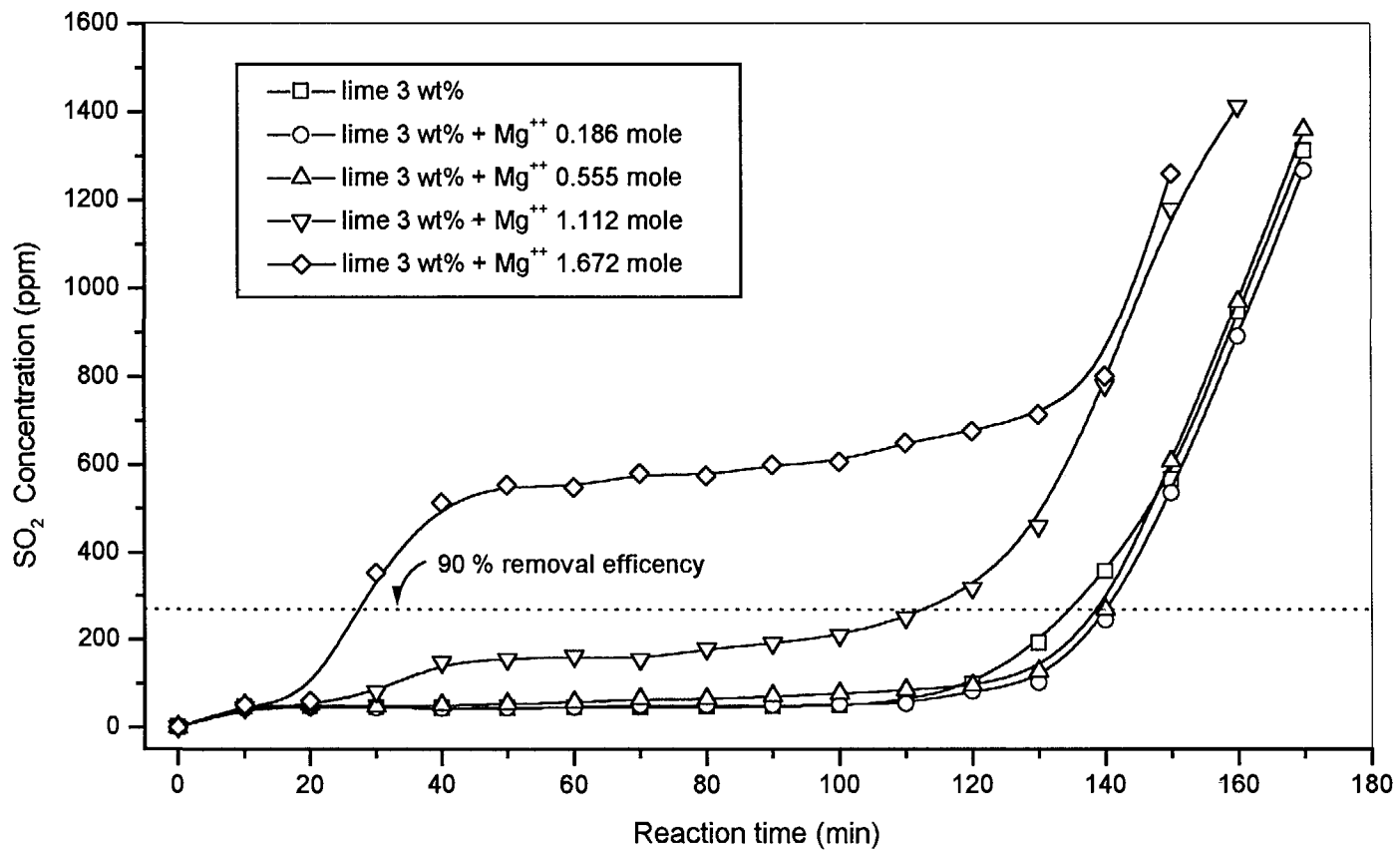


Fig. 2-4 The change of SO<sub>2</sub> Concentration on the reaction time at different additive concentration (Input SO<sub>2</sub> = 2700 ppm, Air flow rate = 20 l/min)

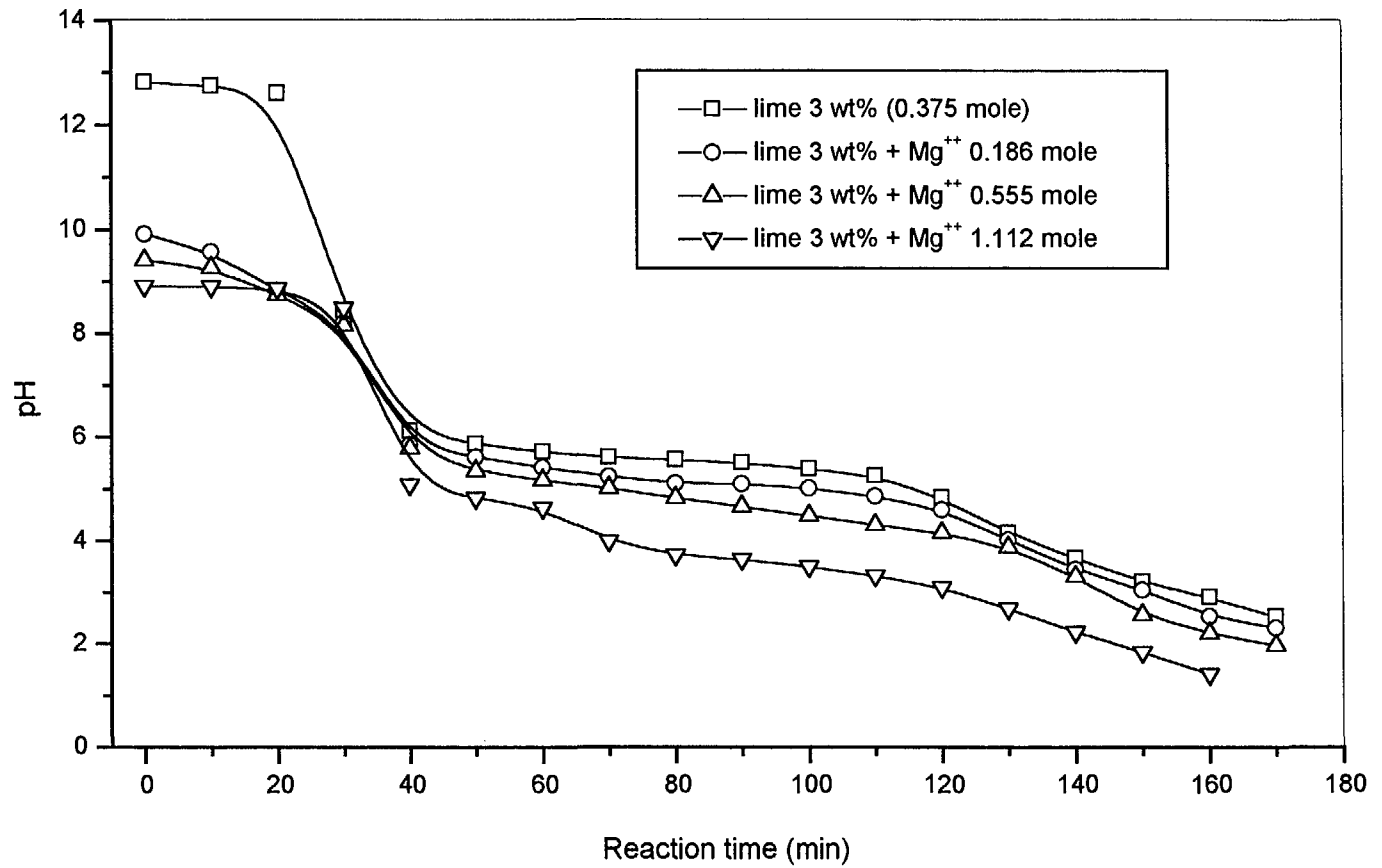


Fig. 2-5 The change of pH on the reaction time at different additive concentration (Input SO<sub>2</sub> = 2700 ppm, Air flow rate = 20 l/min)

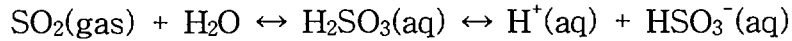


그림 2-6은 석회 흡수액과  $\text{Mg}^{++}$  이온 0.186 mole 첨가되었을 때 각각의 흡수액 pH와 배출되는  $\text{SO}_2$  농도의 변화를 비교한 것이다. 반응시간 110분 이후부터  $\text{Mg}^{++}$  이온이 첨가된 경우가 처리효율이 더 높아짐을 알 수 있다.  $\text{Mg}^{++}$  이온에 의한  $\text{SO}_2$  흡수로 사료되나 원인은 더 많은 분석이 요구된다. 흡수액의 pH가 4 일 때부터 배출되는  $\text{SO}_2$  농도가 큰 변곡점을 나타내며 급격히 증가한다. 또한 일정하게 유지되어 왔던 pH 값도 작은 변곡점을 나타낸다. pH 변화를 기준으로 흡수액의 교환시기를 결정할 수 있을 것으로 판단된다.  $\text{SO}_2$  제거효율 90 % 일 때 배출되는  $\text{SO}_2$  농도는 270 ppm이며 이때의 pH는 약 3.7을 나타낸다. 결론적으로 약품 K의 최적 첨가량은  $\text{Mg}^{++}$  이온이 0.186 mole일 때로 판단된다.

그림 2-7, 2-8은  $\text{SO}_2$  제거실험이 끝난  $\text{SO}_2$  슬러지의 특성을 나타낸 것이다. 그림 2-7은  $\text{Mg}^{++}$  첨가농도에 따른  $\text{SO}_2$  슬러지의 침전곡선을 나타낸 것이다.  $\text{Mg}^{++}$  첨가농도가 0.555 mole 이하에서는 첨가되지 않은 슬러지보다 침전성이 좋음을 알 수 있다.  $\text{Mg}^{++}$  첨가농도가 높을수록 침전성은 더욱 나빠진다. 그림 2-8은  $\text{Mg}^{++}$  첨가농도에 따른 12 시간 후의  $\text{SO}_2$  슬러지 부피를 나타낸 것이다.  $\text{Mg}^{++}$ 을 첨가하지 않은 슬러지 부피를 100으로 할 때  $\text{Mg}^{++}$ 을 첨가한 슬러지 부피는 40~53 %에 불과하다. 그림 2-7, 2-8을 통하여  $\text{Mg}^{++}$  이온이 적게 첨가된 경우에는 슬러지의 밀도가 높고 flocc의 크기도 커 침전성이 좋고,  $\text{Mg}^{++}$ 이 많이 첨가된 경우에는 슬러지 밀도는 높으나 flocc의 크기가 작아 침전성은 나빠지지만 슬러지 부피는 작아짐을 알 수 있다. 이와 같은 결과는  $\text{Mg}^{++}$  이온의 작용으로 생각되나 정확한 원인은 더 많은 실험이 필요하다. 결론적으로 최적의 첨가량으로 사료되는  $\text{Mg}^{++}$  이온 첨가농도 0.186 mole에서 슬러지 침전성은 매우 좋으며 슬러지 부피는 기존 공정의 53 %에 해당한다.

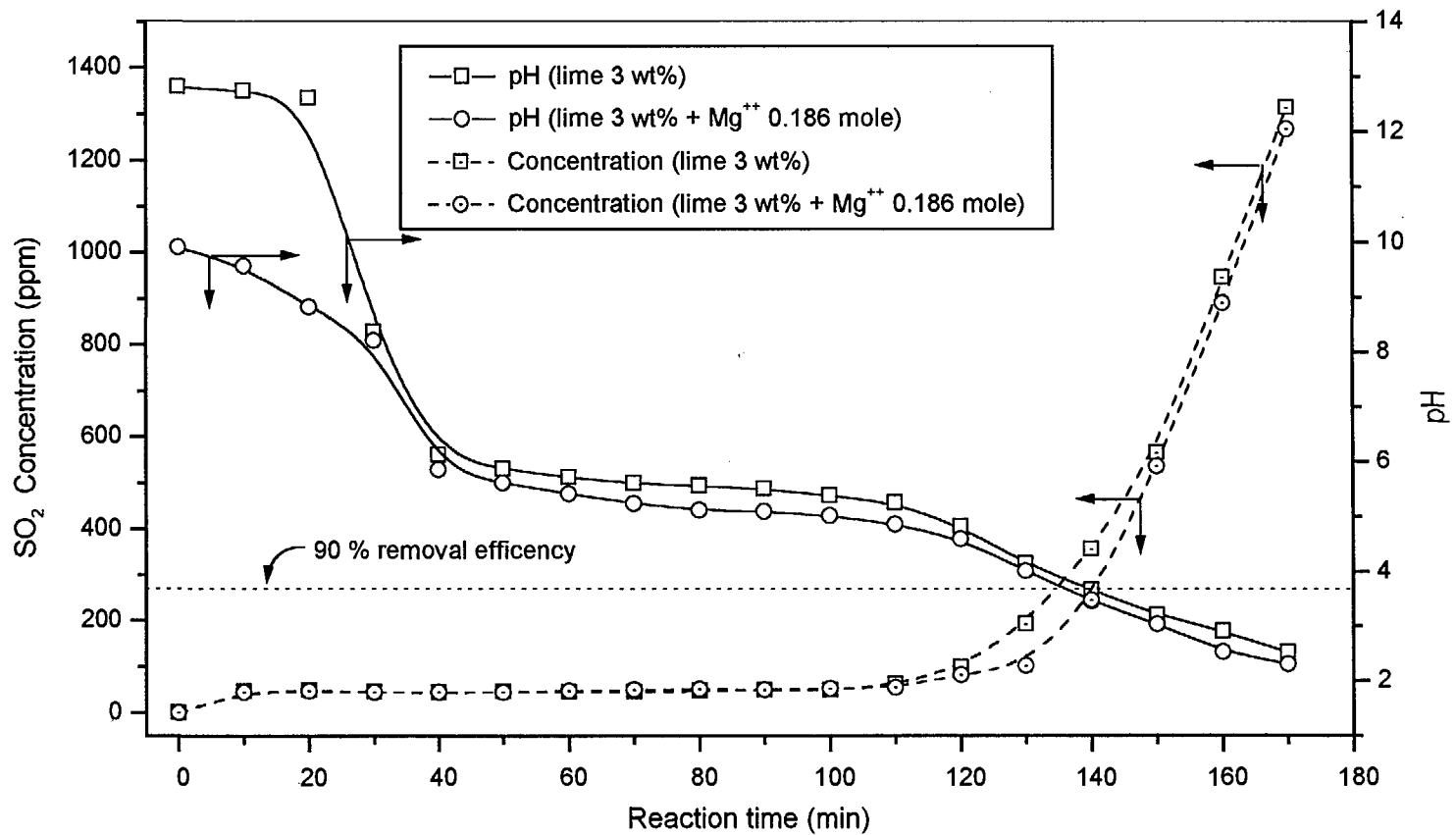


Fig. 2-6 The change of SO<sub>2</sub> Concentration and pH as function of the reaction time with CaO (Input SO<sub>2</sub> = 2700 ppm, Air flow rate = 20 l/min)



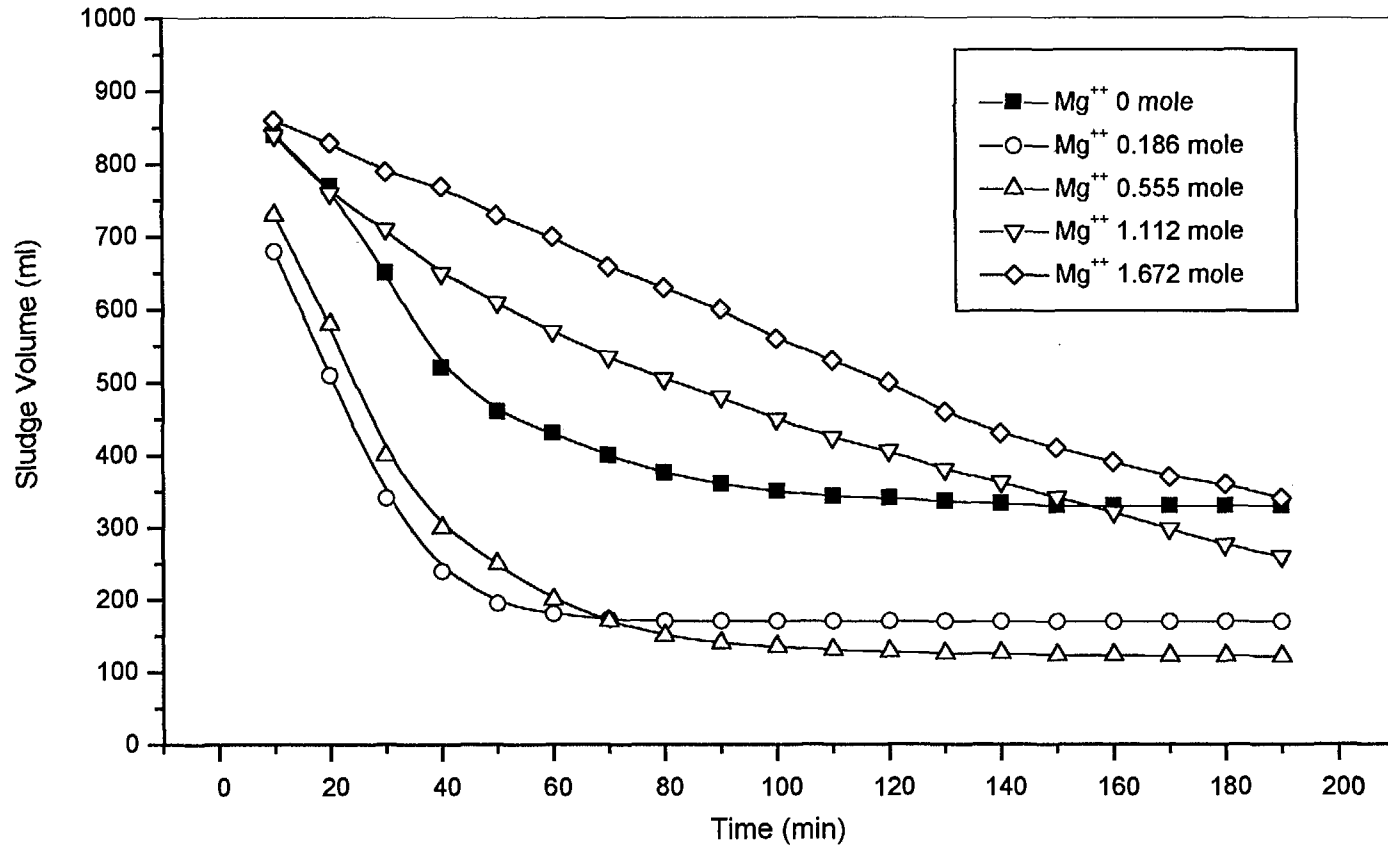


Fig. 2-7 The change of sludge volume on the time at different Mg<sup>++</sup> concentration  
(Input SO<sub>2</sub> = 2700 ppm, Air flow rate = 20 l/min)

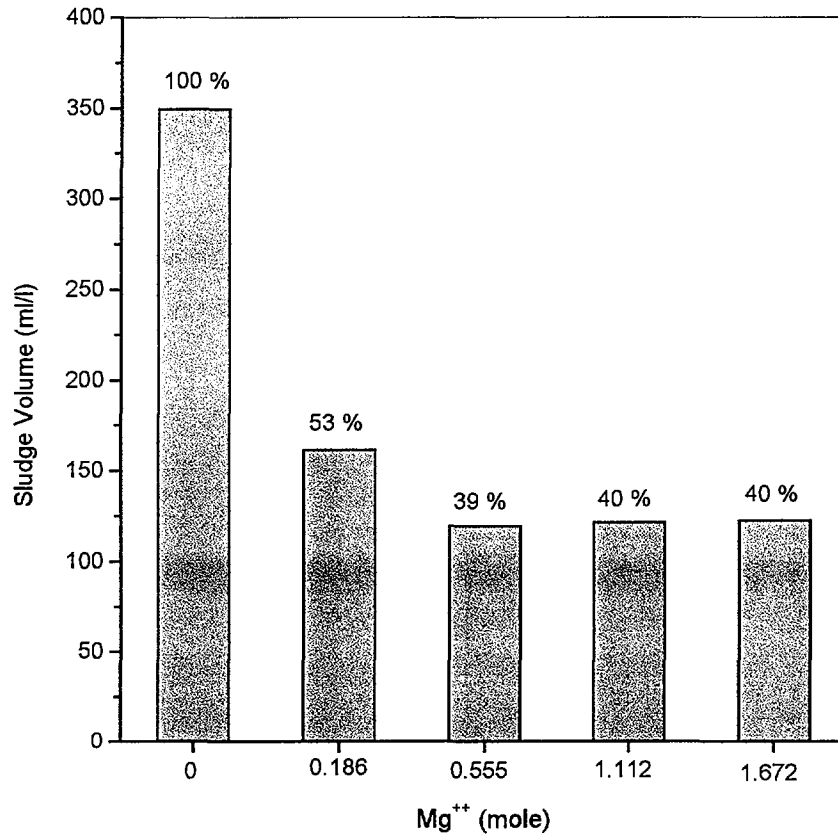


Fig. 2-8 The effect of the addition of additive on the sludge volume after 12 hr  
(Input SO<sub>2</sub> = 2700 ppm, Air flow rate = 20 l/min)

그림 2-9는 석회석(limestone) 흡수액과  $Mg^{++}$  이온 0.186 mole 첨가되었을 때 각각의 흡수액 pH와 배출되는  $SO_2$  농도의 변화를 비교한 것이다.  $Mg^{++}$  이온이 첨가되었을 때 처리효율이 전체적으로 높아짐을 알 수 있다. pH 변화는 S자 유형을 나타내며 처리효율은 pH 4에서 큰 변곡점을 만들며 급격히 떨어진다. 그림 2-6의 석회(lime)의 경우와 비교하여 비슷한 양상을 보인다. 따라서 약품 K의 첨가 영향은 석회나 석회석 모두에서 같은 효과를 나타낸다.

결론적으로 약품 K의 첨가량이 많을수록  $SO_2$  제거효율은 떨어지며,  $Mg^{++}$  이온의 농도가 0.555 mole 이하에서는 기존의 공정보다 제거효율이 높아진다.

최적의 첨가량은  $Mg^{++}$  이온의 농도가 0.186 mole ( $Ca^{++} : Mg^{++} = 1 : 0.5$ )로 사료된다. 이 때 발생하는  $SO_2$  슬러지량은 기존 공정의 53 %이며, 약 50 %가 감소하고 슬러지 밀도도 높아 침전성이 기존 공정보다 매우 좋아진다.

pH가 4로 떨어졌을 때  $SO_2$  제거효율은 큰 변곡점을 나타내며 제거효율이 급격하게 떨어진다. pH의 변화모습에 의하여 흡수액의 교체시기를 판단할 수 있을 것으로 생각된다.

약품 K의 첨가의 영향은 석회(lime)이나 석회석(limestone) 공정에서 같은 효과를 나타낸다.

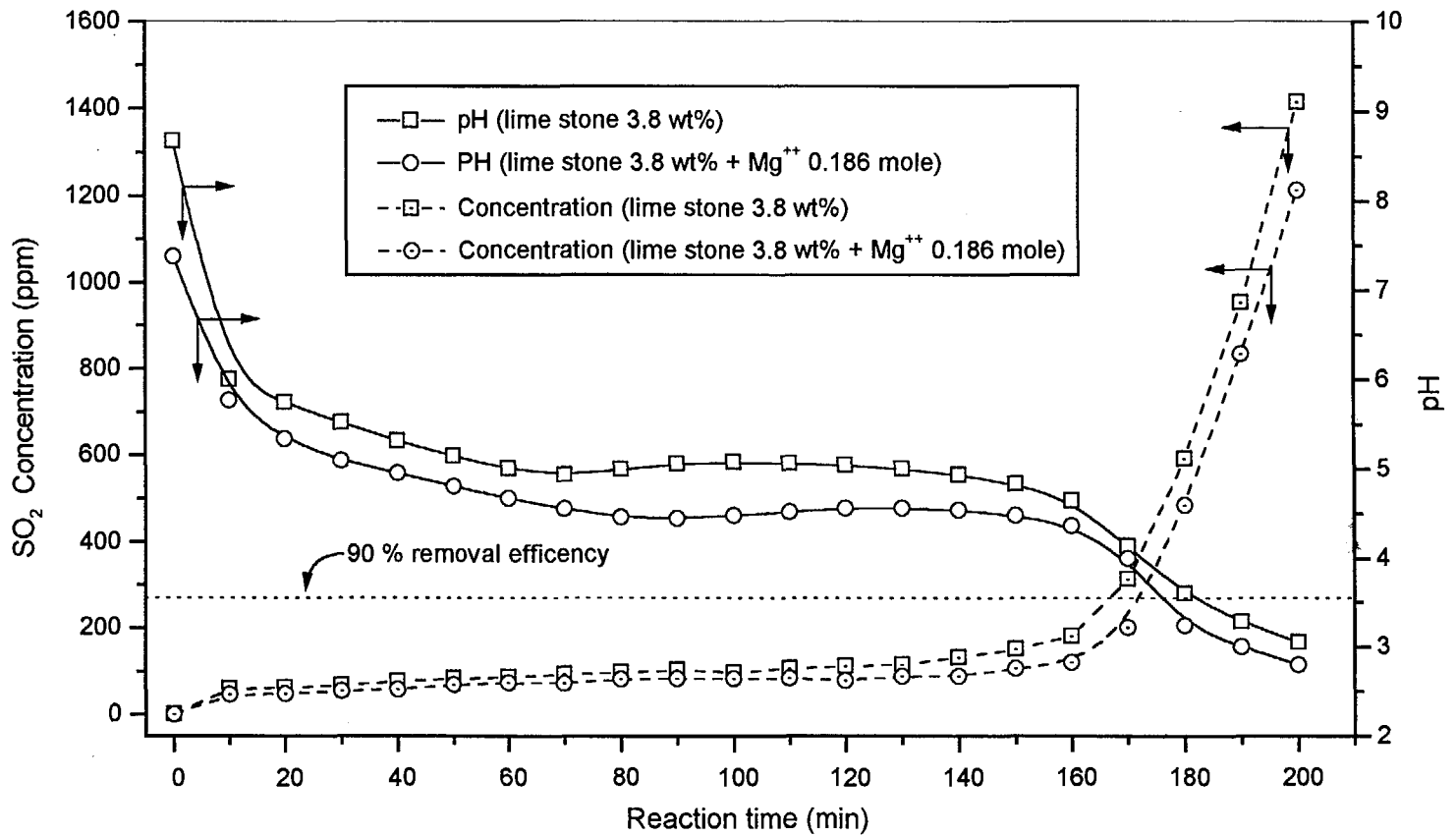


Fig. 2-9 The change of SO<sub>2</sub> Concentration (ppm) and pH as function of the reaction time with CaCO<sub>3</sub> (Input SO<sub>2</sub> = 2700 ppm, Air flow rate = 20 l/min)

## 제2절 SO<sub>2</sub> 폐흡수액을 이용한 염색폐수 처리에의 재활용 실험

습식 석회공정(wet lime/limestone FGD)에서 발생하는 폐기물중 석고(CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)는 매립 또는 재활용으로 처리된다. 우리나라와 같이 시멘트 산업이 발달한 나라에서는 석고가 석고보드, 시멘트 원료 등으로 비교적 재활용이 크다고 할 수 있다. 실제로 화력발전소에서 대용량으로 발생하는 석고가 지리적으로 수송이 용이한 시멘트회사에서 재활용되어지고 있다. 그러나 석고의 품질이 나쁘거나 소규모로 발생되고 운송비가 경제적이지 못할 때는 매립처분에 의존할 수밖에 없다. 또한 침전 슬러지를 제외한 상등액도 폐수로 발생된다. 약품 K를 첨가하여 SO<sub>2</sub> 제거실험을 수행하면 생성 슬러지는 기존의 습식 석회공정보다 슬러지 발생량이 50%로 감소한다. 또한 발생폐기물(상등액과 침전슬러지)은 Mg<sup>++</sup>이온이 풍부하게 남아 있으므로 응집제로서의 가치를 지닌다. 2절에서는 염색폐수처리를 통하여 발생된 SO<sub>2</sub> 슬러지(상등액과 침전슬러지)의 응집제로서의 가능성을 확인하고자 하며, 또한 염색폐수의 처리조건을 도출하고자 한다.

### 1. 실험 장치 및 방법

#### 가. 실험장치

실험장치는 Jar-test 장치를 이용하였으며, 1ℓ 메스실린더를 사용하여 염색폐수의 침전특성을 실험하였다. Jar-test 장치는 환경실험장치로 시판되는 장치를 사용하였다.

#### 나. 사용 시약 및 재료

##### 1) 응집제

SO<sub>2</sub> 제거 실험에서 약품 K의 최적첨가량으로 생각되는 Mg<sup>++</sup>이온농도 0.186 mole을 첨가하여 SO<sub>2</sub>제거 실험을 수행한 후에 발생된 SO<sub>2</sub> 슬러지(상등액과 침전슬러지)를 응집제로 사용하였다. 응집실험에는 첫째 슬러지를 침전시키고 위부분의 맑은 상등액(Supernatant), 둘째 상등액과 침전슬러지를 균일하게 혼합한 혼합액(Mixture)을 각각 응집용액으로 사용하였다. 상등액의 화학적 주요성분은 표 2-2와 같다.

Table 2-2 Properties of Supernatant

unit : mg/ℓ

Elements	Mg <sup>++</sup>	Ca <sup>++</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>--</sup>	pH
Concentration	4,686	3,720	20,000	10,800	3.6

2) 염색폐수

염색폐수는 대전 1,2공단에 위치한 섬유 제조회사인 S사의 염색폐수를 사용하였다. 염색폐수 시료는 냉장고에 보관하며 실험을 실시하였으며 시료를 채취한지 1주일 이내에 실험을 완료하였다. 염색폐수의 특성을 요약하면 표 2-3과 같다.

Table 2-3 Properties of dyeing wastewater

pH	Turbidity	SS	COD
7.46	83.2 NTU	610 mg/ℓ	477 mg/ℓ

## 다. 실험 및 분석 방법

### 1) 실험 방법

(1) 각각의 응집제 즉 상등액(Supernatant)과 혼합액(Mixture)에 대하여 500 ml 비이커에 염색폐수를 200 ml 취하여, 응집제를 1 ml씩 증가시켜 주입해 가다가 최초로 floc형성이 보이는 점의 응집제량을 최소 주입량으로 간주한다.

(2) 염색폐수를 1 l 씩 취한 6개의 비이커에 앞에서 결정된 응집제의 최소 주입량을 각각 투여하고 pH를 7~12까지 0.1N NaOH 용액과 0.1N HNO<sub>3</sub> 용액으로 pH를 조절한다.

(3) pH가 조절된 6개의 시료를 Jar-test 장치에 넣고 150 rpm에서 2분간 급속 교반을 행한 후, 40 rpm에서 다시 15분간 완속 교반을 실시한다.

(4) 30분간 침전시킨 후 상등액을 취하여 탁도, COD, 색도를 측정해서 최소값을 나타내는 pH 값을 정한다.

(5) 염색폐수를 1 l 씩 취한 4개의 비이커 모두를 위에서 결정된 pH 값으로 조절한 후 최소 응집제 양의 50%, 100%, 150%, 200%를 각각 투여한 다음 시료를 Jar-test 장치에 넣고 급속 교반과 완속 교반을 시행한다.

(6) 30분간 침전시킨 후 상등액을 취하여 탁도, COD, 색도를 측정하여 최적의 응집제 주입량을 결정한다.

(7) 최적의 pH에서 응집제를 최적량 주입한 염색폐수를 1 l 메스실린더에 잘 혼합한 후 슬러지의 침전 특성을 조사한다.

### 2) 분석 방법

탁도(Turbidity)는 HF Scientific Co.의 model DRT-100B로 측정하였으며 단위는 NTU이다.

색도(Color)는 UV-Visible spectrophotometer를 이용하여 측정하였다.

COD는 중크롬산 칼륨( $K_2Cr_2O_7$ )법을 사용하였다.

## 2. 실험 결과 및 고찰

그림 2-10, 2-11은 응집제로 사용된 상등액, 혼합액 각각의 pH 변화에 따른 COD와 탁도의 제거효율을 나타내었다. 그림 2-10은 1% v/v 상등액을 응집제로 투여한 염색폐수의 pH 변화에 대한 COD와 탁도의 제거효율을 나타낸 것이다.  $SO_2$  제거 실험에서 발생된 폐기물중 침전 슬러지를 제외한 상등액을 응집제로 사용했을 때 염색폐수의 COD와 탁도의 제거효율은 pH 12에서 가장 높게 나타난다. 또한 pH 변화에 따른 제거효율은 COD나 탁도가 나타내는 경향과 같은 양상을 보인다. 그림 2-11은 0.5% v/v 혼합액을 응집제로 투여한 염색폐수에 대하여 pH 변화에 따른 COD와 탁도의 제거효율을 나타낸 것이다. 그림 2-10에서와 마찬가지로 pH 12에서 COD와 탁도의 제거효율이 가장 높게 나타났다.

그림 2-12, 2-13은 응집제로 사용된 상등액과 혼합액 각각의 주입량에 따른 COD와 탁도의 제거효율을 나타내었다. 그림 2-12는 상등액을 응집제로 사용하여 pH 12로 조절한 염색폐수에 대해 응집제 주입량에 따른 COD와 탁도의 제거효율을 나타낸 것이다. 주입량이 1% v/v 이상에서는 COD와 탁도의 제거효율이 거의 비슷하며, 응집제 최소 주입량은 1% v/v임을 알 수 있다. 그림 2-13은 혼합액을 응집제로 사용하여 pH 12로 조절한 염색폐수에 대해 응집제 주입량에 따른 COD와 탁도의 제거효율을 나타낸 것이다. 주입량이 0.5% v/v 이상에서 COD와 탁도의 제거효율은 비슷하여 응집제 최소 주입량은 0.5% v/v임을 알 수 있다.

그림 2-14는 같은 조건에서 상등액과 혼합액 각각을 응집제로 사용했을 때 염색폐수의 COD와 탁도의 제거효율을 비교한 것이다. 실선은 상등액의 제거효율이며 점선은 혼합액의 제거효율이다. 탁도의 제거효



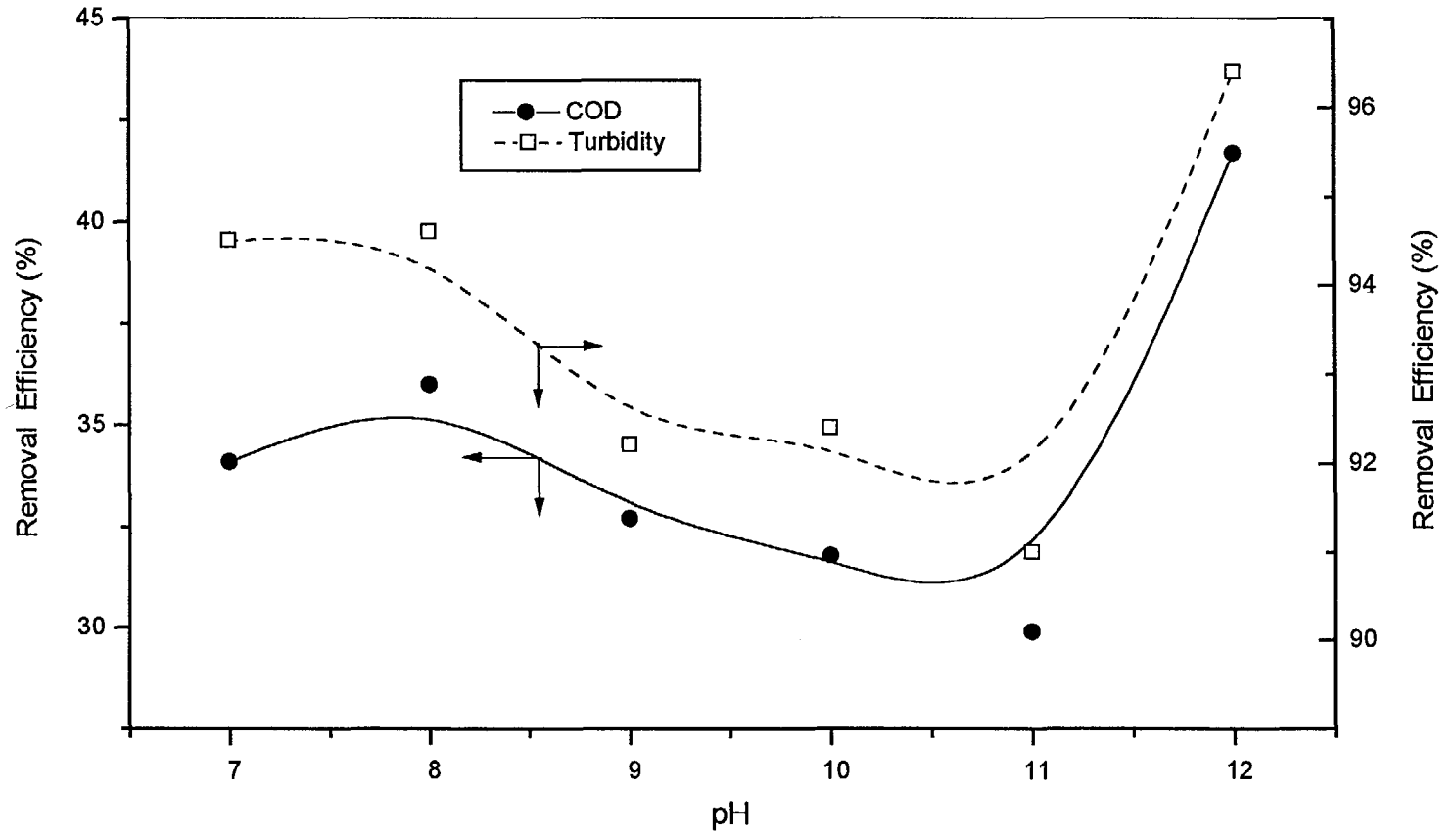


Fig. 2-10 Removal efficiency of COD and Turbidity of dyeing wastewater by supernatant of 1 % v/v

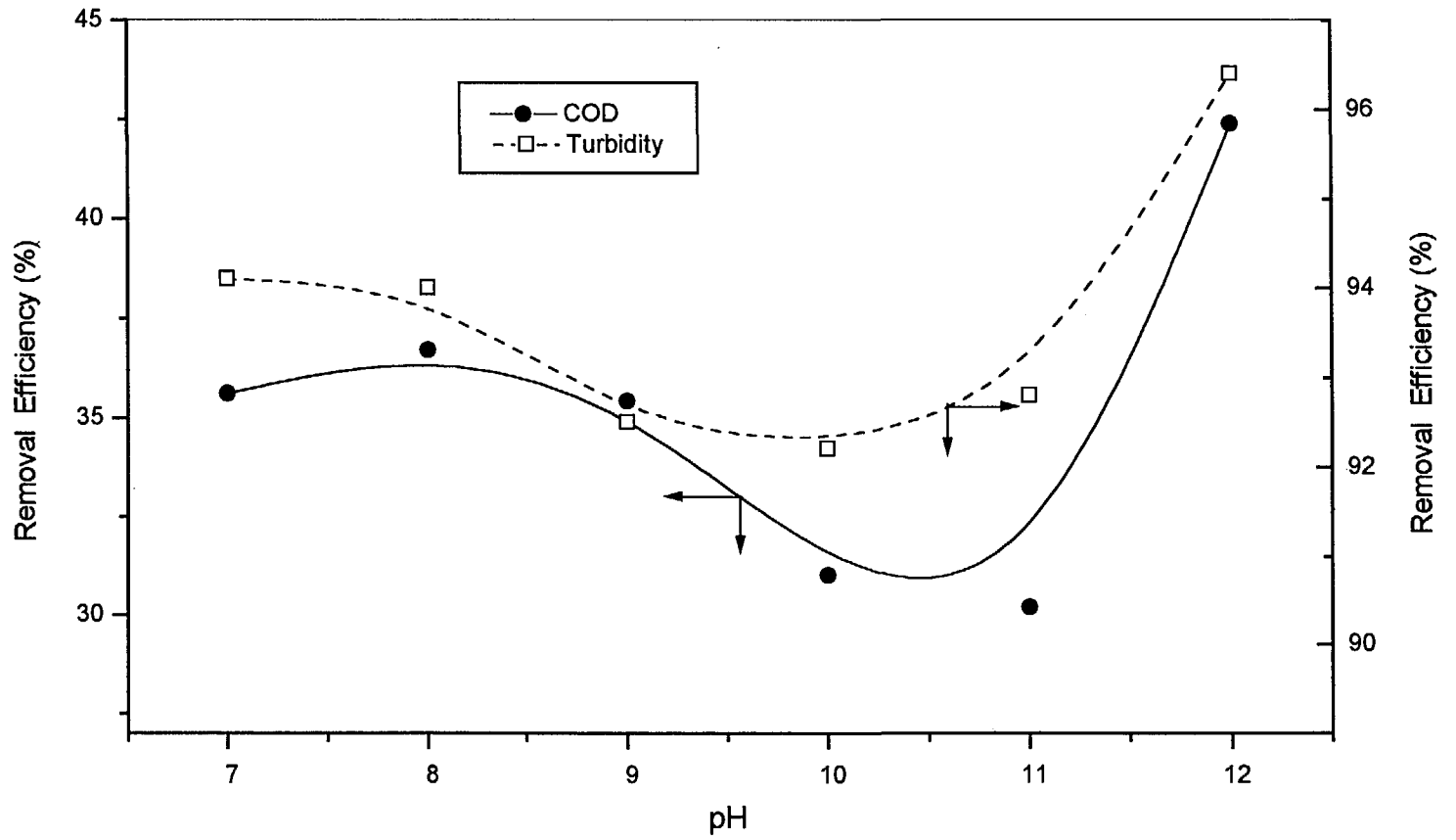


Fig. 2-11 Removal efficiency of COD and Turbidity of dyeing wastewater by mixture of 0.5 % v/v

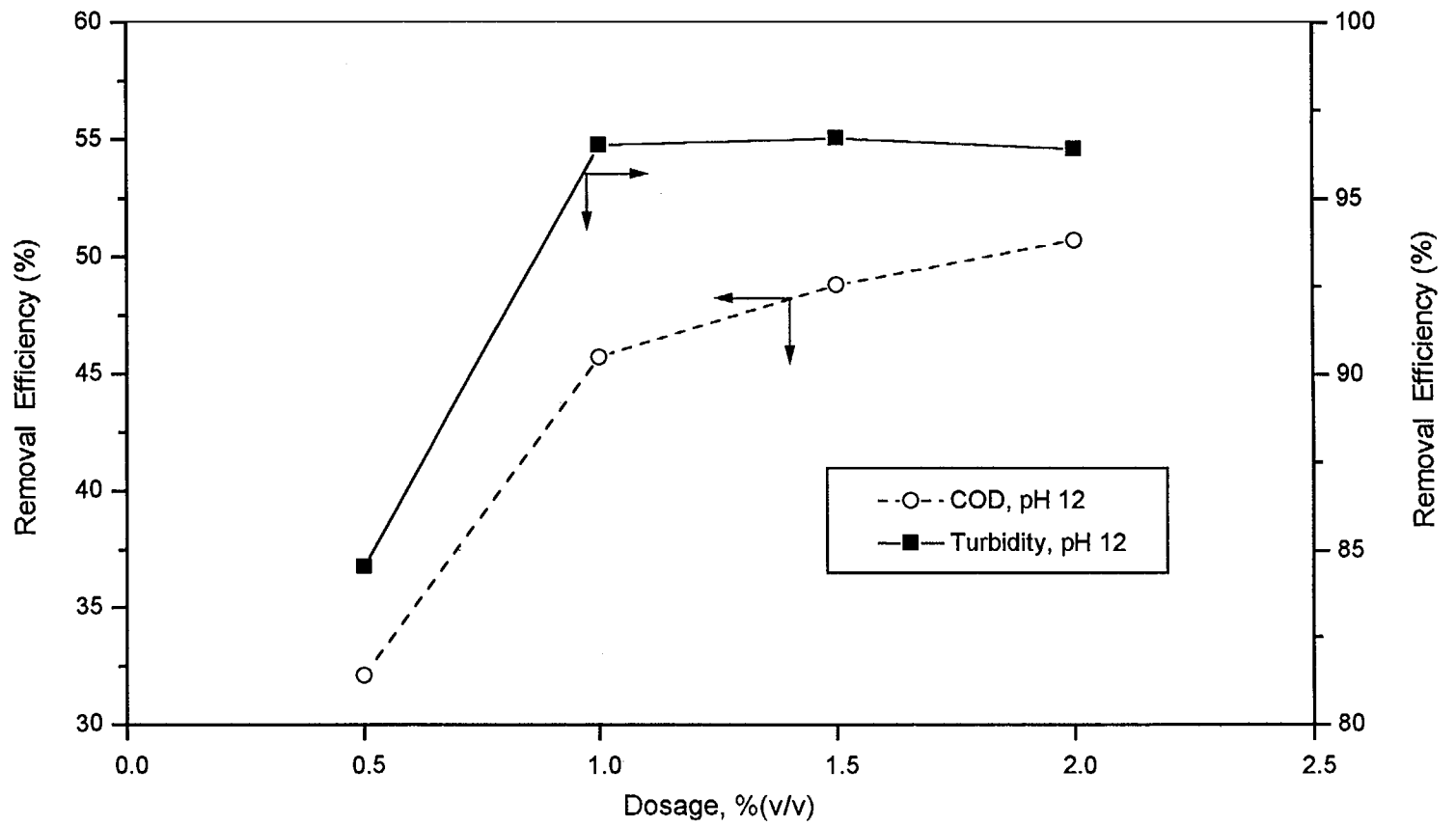


Fig. 2-12 Removal efficiency of COD and Turbidity of dyeing wastewater by dosage of supernatant at pH 12

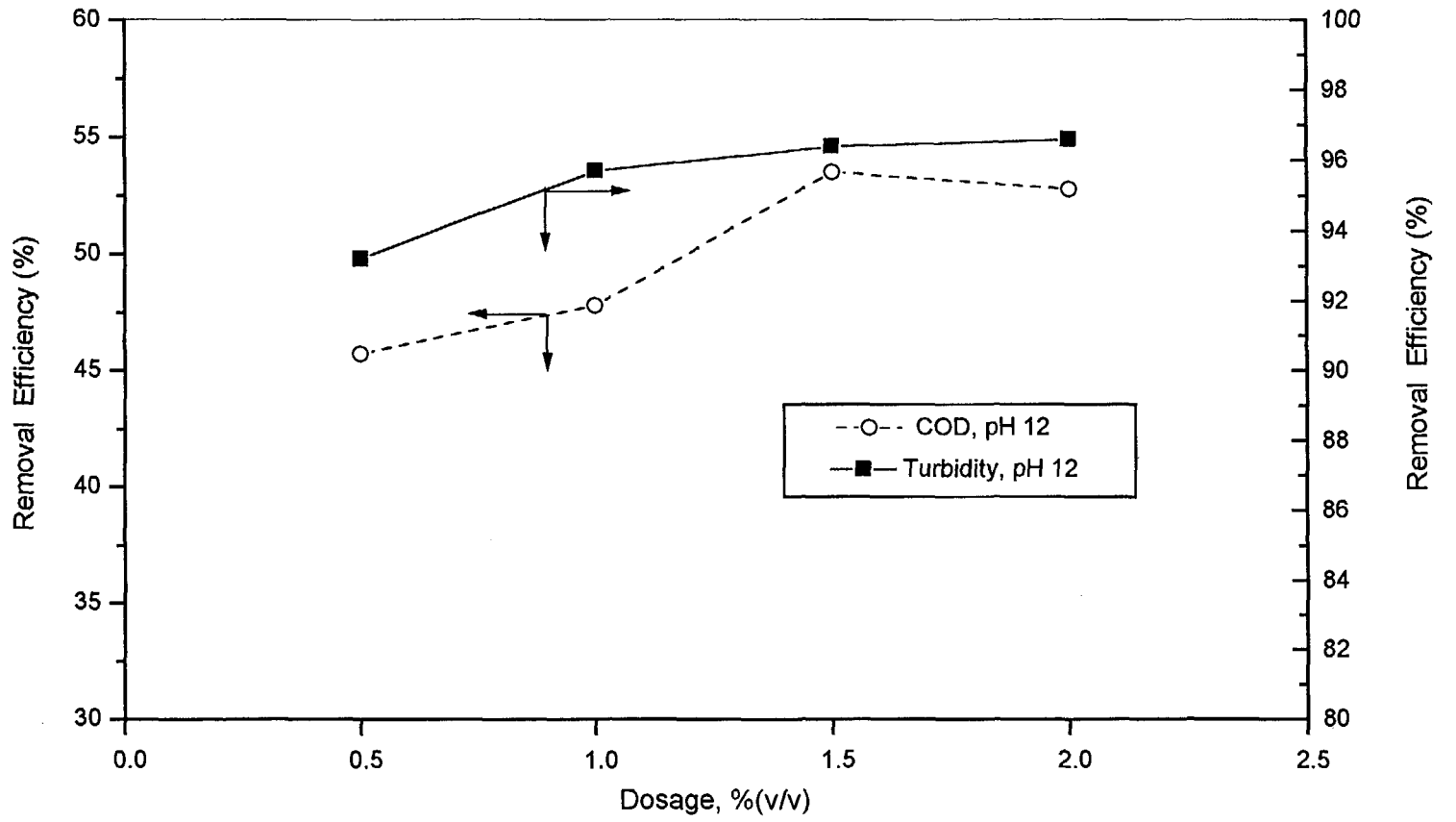


Fig. 2-13 Removal efficiency of COD and Turbidity of dyeing wastewater by dosage of mixture at pH 12

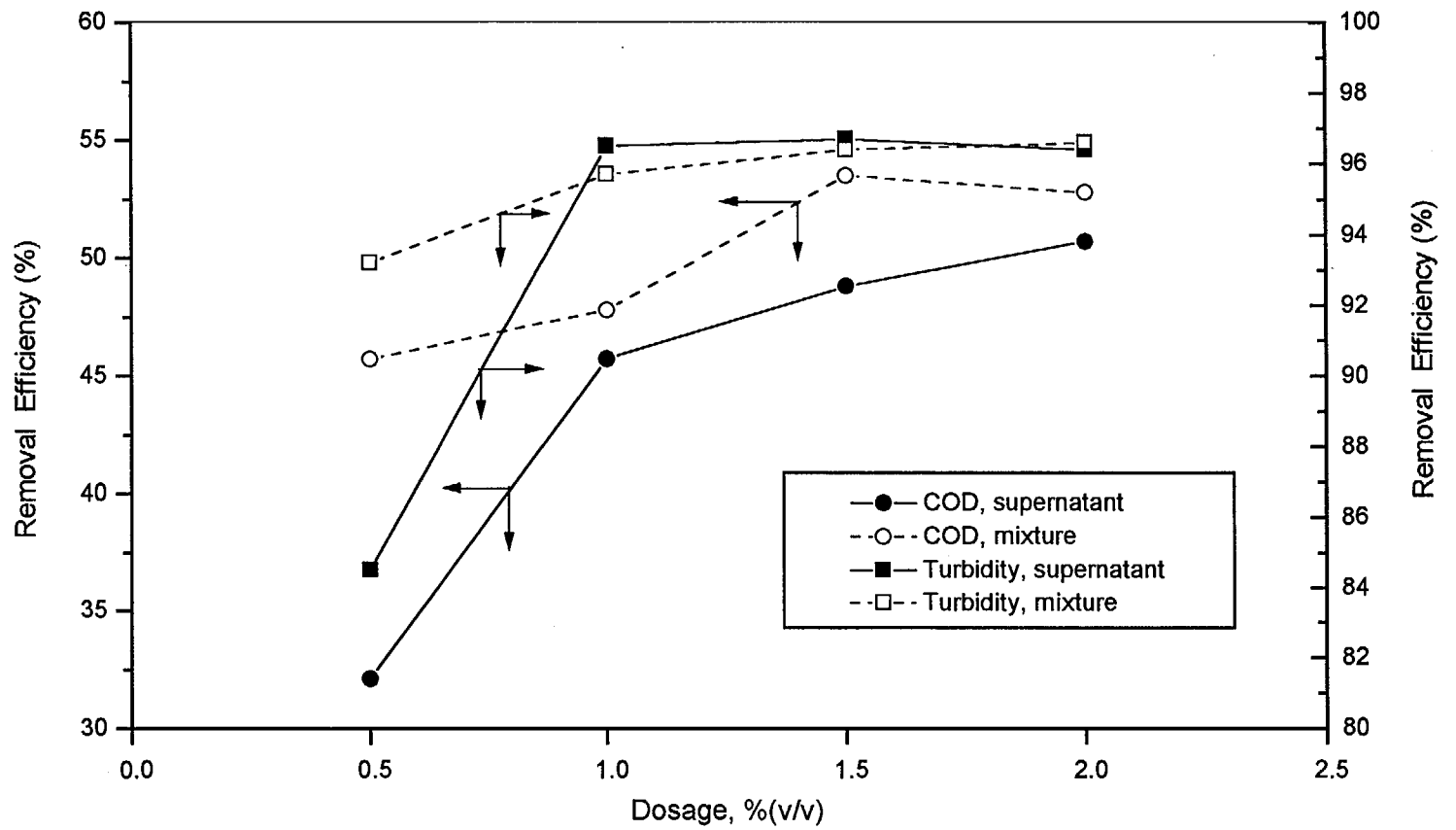


Fig. 2-14 Removal efficiency of COD and Turbidity of dyeing wastewater by dosage of supernatant and mixture at pH 12

율은 응집제 주입량이 1 % v/v 이상에서는 거의 비슷하며 제거효율도 매우 높아 94 % 이상 제거된다. COD의 제거효율은 혼합액을 응집제로 사용했을 때 다소 높게 나타난다.

결론적으로 SO<sub>2</sub> 슬러지를 응집제로 사용할 때 최적 pH는 12이며, 응집제 최소 주입량은 상등액인 경우 1 % v/v 이고 혼합액인 경우 0.5 % v/v 이다. 또한 COD의 제거효율은 같은 조건일 때 혼합액이 다소 높게 나타나고 탁도의 제거효율은 두 응집제가 비슷하며 효율도 매우 높아 94 % 이상 제거된다.

그림 2-15는 pH 12로 조절된 염색폐수 응집제 1 % v/v를 주입했을 때 염색폐수 슬러지의 침전특성을 나타낸 것이다. 슬러지의 침전특성은 매우 좋아 20 분이면 대부분 침전되고 혼합액을 응집제로 사용한 경우가 다소 빠르게 침전됨을 알 수 있다. 이것은 SO<sub>2</sub> 슬러지가 함께 침전하며 floc의 크기를 크게 만들기 때문이다.

그림 2-16, 2-17은 염색폐수에 응집제 1 % v/v를 주입하고 1 시간 후의 슬러지 침전상태를 나타낸 사진이다. 그림 2-16은 응집제로 상등액을 사용한 경우로 왼쪽은 pH 8로 조절했을 때이며, 가운데는 pH 12로 조절했을 때이고, 오른쪽은 처리하지 않은 염색폐수의 모습이다. pH 8로 조절된 경우는 Ca<sup>++</sup> 이온에 의한 침전으로 탁도와 색도가 많이 남아 있으며, 제거효율을 보면 색도 13.6 %에 불과하다. 그림 2-17은 응집제로 혼합액을 주입한 경우로 왼쪽은 pH 8, 가운데는 pH 12, 오른쪽은 처리하지 않은 원폐수의 모습이다. 제거효율을 보면 색도 33.8 %, COD 35.2 %에 불과하다.

그림 2-18, 2-19는 pH 12로 조절된 염색폐수를 응집제 1 % v/v로 제거된 색도, 탁도 및 COD 제거효율을 나타낸 것이다. 그림 2-18은 응집제로 상등액을 사용한 경우로 제거효율을 보면 색도 75.6 %, COD 45.7 %, 탁도 96.5 %이다. 또한 염색폐수의 슬러지 침전후 처리수의

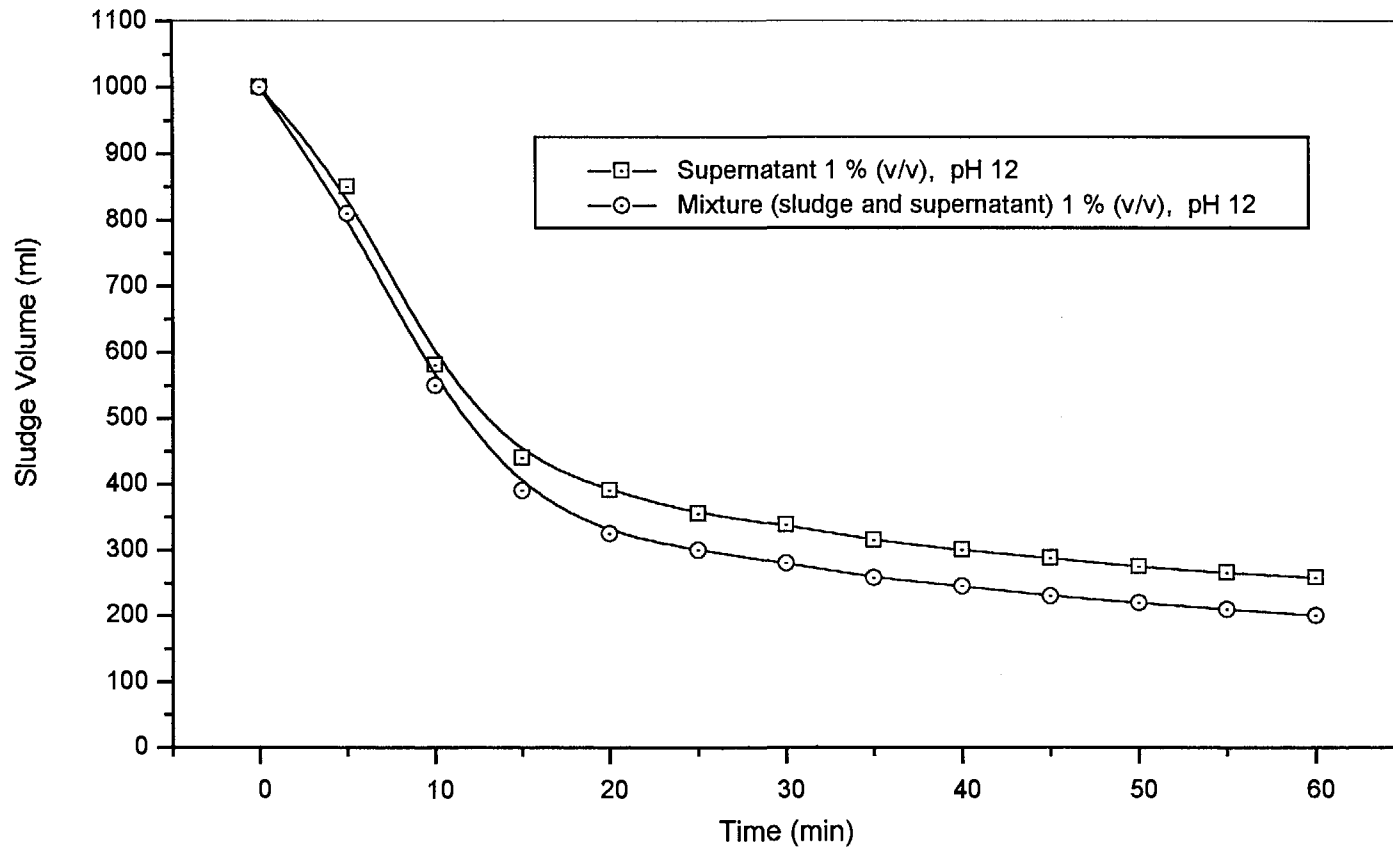


Fig. 2-15 Settling curve of dyeing wastewater sludge at pH 12

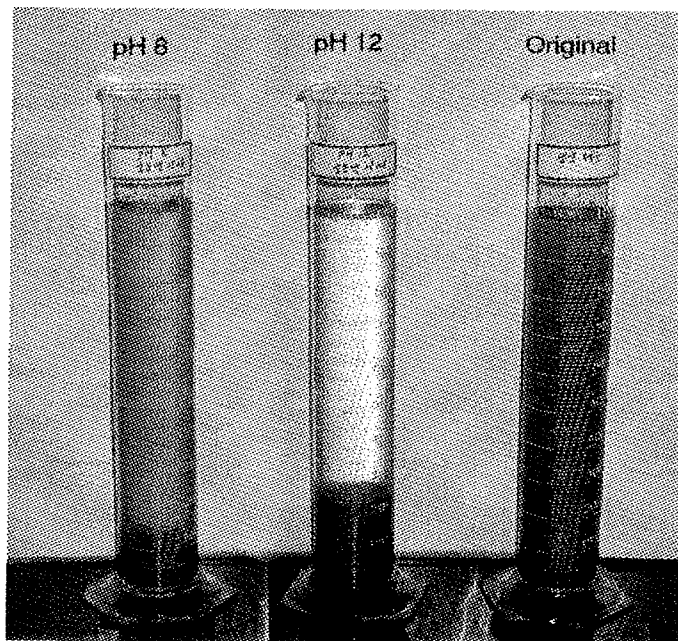


Fig. 2-16. Picture of dyeing wastewater treated by 1 %(v/v) supernatant of SO<sub>x</sub> absorbed slurry.

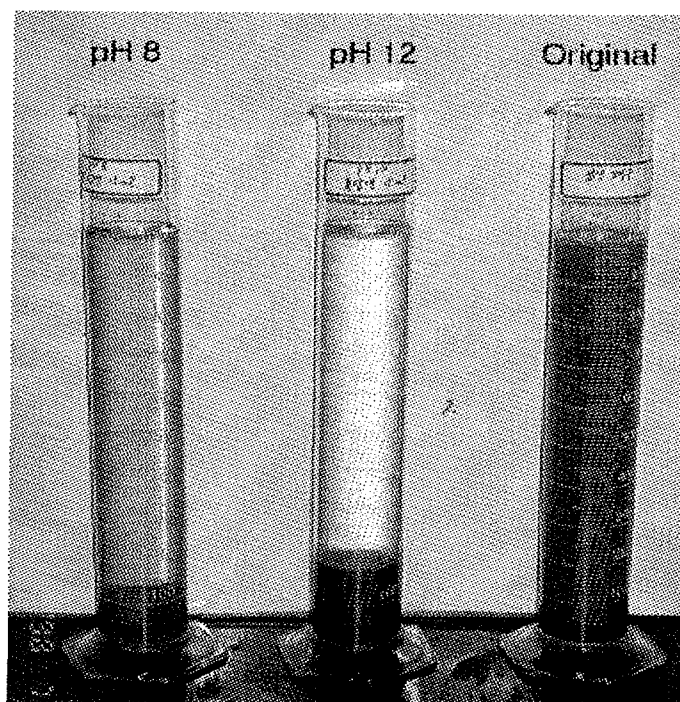


Fig. 2-17. Picture of dyeing wastewater treated by 1 %(v/v) mixture of SO<sub>x</sub> absorbed slurry.



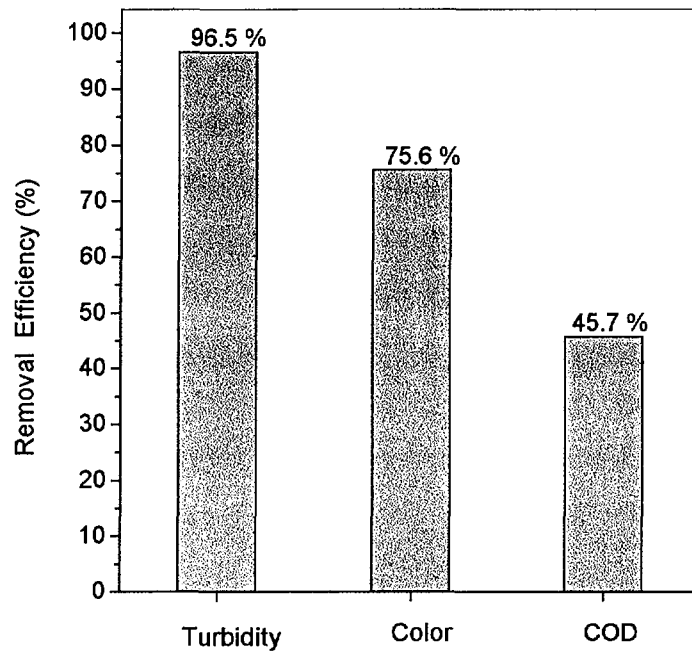


Fig. 2-18 Removal efficiency of COD, Color and Turbidity of dyeing wastewater by supernatant of 1 % v/v at pH 12

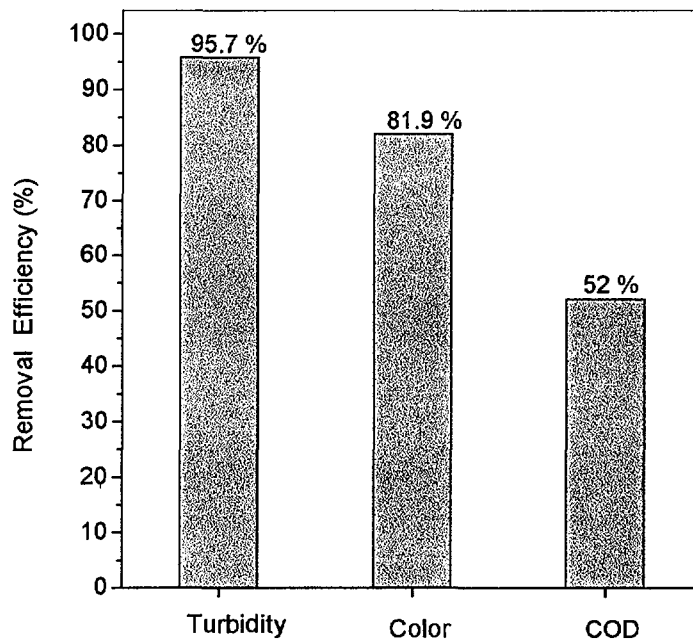


Fig. 2-19 Removal efficiency of COD, Color and Turbidity of dyeing wastewater by mixture of 1 % v/v at pH 12

$\text{Cl}^-$  이온의 농도는  $140 \text{ mg}/\ell$  이다. 그림 2-19는 응집제로 혼합액을 사용했을 때이며 pH 12로 조절된 경우는  $\text{Mg}^{++}$  이온에 의한 침전으로 탁도와 색도가 많이 제거되었음을 그림 2-17의 사진으로도 알 수 있다. 제거효율은 색도 81.9 %, COD 52 %, 탁도 95.7 %이다. 염색폐수의 슬러지 침전후 처리수의  $\text{Cl}^-$  이온의 농도는  $112 \text{ mg}/\ell$  이다. 산업폐수에서 물리화학적 처리로 제거할 수 있는 COD는 한계가 있으므로 COD 처리를 위하여 계속하여 생물학적 처리가 병행되는 것이 특징이다.

결론적으로 약품 K가 첨가된  $\text{SO}_2$  슬러지는 염색폐수처리에 재활용이 가능함을 보여주고 있다.

### 제 3 절 에미 경제성 분석

Table 3-1[8]에는 1996년 우리나라에서 발생한 연료 및 용도별 오염물질 배출량을 나타내었다. 표에 나타난 바와 같이 SO<sub>2</sub> 발생량이 전체 발생량의 33.9%로서 가장 많은 양을 차지하고 있으며 이중 산업에서 발생하는 양이 46%로서 가장 많은 비율을 나타내고 있고 발전부문의 비율이 24.6%로서 두 번째로 높다.

우리나라의 배연탈황기술은 Table 3-2[8]에 보는바와 같이 대부분 외국의 기술에 의존하고 있으며 기술료로서 일정액의 착수금과 3~5%의 경상기술료를 지불하고 있다. 따라서 이에 대한 기술자립이 시급히 요구되어 국가 G-7과제로서도 추진되고 있다. 표에서 보는바와 같이 공정은 대부분 습식 석회석법이 주종을 이루고 있으며 국내에서 개발하고자 공정도 기술의 완성도면에서 습식 석회석이 우수하기 때문에 습식 석회석법 개발을 추진하고 있다[9].

따라서 본 공정은 기존 석회석공정을 크게 변화시키지 않고 적용할 수 있기 때문에 한국에서 개발중인 공정에 적용할 수 있을 뿐더러 폐흡수액을 산업폐수처리에 재활용할 수 있어 배연탈황시설의 폐수 발생을 없앨수 있다.

현재, 습식 석회석공정에서는 부산물로서 석고가 발생하는데 석고 슬러리를 탈수 시켜 톤당 10,000원정도로 시멘트 제조원료로서 판매하고 있으나 용액은 폐수처리 시설에서 방류수 기준에 적합하게 처리하여 방류하여야 한다. 석회석 함량을 3wt%로 보았을 경우 석고는 폐흡수액 중 약 4wt%가 되므로 1톤의 폐흡수액에는 40kg의 석고가 함유하게되어 가격으로 환산하면 400원 가량이나 1톤 폐수처리 비용은 대략 50원의 약품비가 소요하게 되므로 실제 가치는 350원 가량이된다. 그러나, 본 연구에서 처럼 폐흡수액을 산업폐수 응집제로서 재활용한다면 제2절의 실험결과처럼 산업폐수 톤당 약 1 kg이 소요되므로 실제 폐수처리 현장에서 사용하는 황산반토나, 철염

Table 3-1. 연료 및 용도별 오염물질 배출량.

연료별	용도별	합계	(%)	먼지	(%)	SO <sub>2</sub>	(%)	CO	(%)	HC	(%)	NO <sub>x</sub>	(%)
총계	계	4,424,546	(100)	423,694	(9.6)	1,500,260	(33.9)	1,088,788	(24.6)	153,811	(3.5)	1,257,993	(28.4)
	(%)	(100)		(100)		(100)		(100)		(100)		(100)	
	난방	280,278		10,117		118,829		78,611		2,673		70,048	
	(%)	(6.3)		(2.4)		(7.9)		(7.2)		(1.7)		(5.6)	
	산업	1,253,150		160,812		689,157		19,341		3,272		380,568	
(%)	(28.3)		(38.0)		(46.0)		(1.8)		(2.1)		(30.3)		
수송	2,154,874		95,294		323,018		974,672		145,738		616,152		
(%)	(48.7)		(22.4)		(21.5)		(89.5)		(94.8)		(49.0)		
발전	736,244		157,471		369,256		16,164		2,128		191,225		
(%)	(16.7)		(37.2)		(24.6)		(1.5)		(1.4)		(15.2)		
유류	계	2,977,576	(67.3)	146,441		1,018,580		873,731		134,887		803,937	
	난방	178,083		8,835		98,560		11,974		1,610		57,104	
	산업	573,143		30,140		442,119		9,758		1,962		89,164	
	수송	1,993,077		95,294		323,018		845,935		130,206		598,624	
	발전	233,273		12,172		154,883		6,064		1,109		59,045	
석탄	계	1,203,730	(27.2)	276,548		481,519		77,398		1,976		366,289	
	난방	87,177		1,177		20,025		63,165		78		2,552	
	산업	668,104		130,358		246,998		7,795		1,039		281,914	
	수송	0		0		0		0		0		0	
	발전	448,449		145,013		214,316		6,438		859		81,823	

Table 3-1. 연료 및 용도별 오염물질 배출량(계속).

연료별 가 스	용도별 합 계	(%)	면 지	(%)	SO <sub>2</sub>	(%)	CO	(%)	HC	(%)	NO <sub>x</sub>	(%)
가 스	계	243,240	705	161	137,659	16,948	87,767					
	난 방	15,018	105	64	3,472	985	10,392					
	산 업	11,903	314	40	1,788	271	9,490					
	수 송	161,797	0	0	128,737	15,532	17,528					
	발 전	54,522	286	57	3,662	160	50,357					

Table 3-2. 배연탈황 기술제휴 현황.

업 체	기술보유사 (국가)	공 정	부산물	공정명	설치면적		공 동 수급체	도 입 조 건	
					개수	GW		착수금	경상기술료
기산건설(주)	Noell-KRC Umwelttechnik GmbH (독)	습 식 석회석법	석고						
대 립 엔지니어링	H미액 Topsoe A/S (덴)	건 식 촉 매 법	황산	WSA- SNOX	23	0.8			
대우(주)	Chiyoda Corporation (일)	습 식 석회석법	석고	Chiyoda-1 21	26	3.7	작업중	-	3~4%
동부건설(주)	SHU (독)	습 식 석회석법 반건식법	석고		36	15	미정	10만DM	2~4%
동아건설 (산업)	Kawasaki Heavy IndustriesLtd (일)	습 식 석회석법	석고				미정	50만불	3%
롯데기공	Wheelabrator Air Pollution Control (미)	습 식 석회석법 건 식 법	석고	Scrubber	16 13			10만불	3~5%
삼성중공업 (주)	BHK (일)	습 식 석회석법	석고	DeSO <sub>x</sub>	33	11.8	삼성건설 (주)	1.1억엔	3%
삼환기업(주)	Steinmuller (독)	습 식 석회석법	석고				한국 코트렐사		
쌍용중공업	MHI (일)	습 식 석회석법	석고				작업중		
한국중공업 (주)	GEESI (미)	습 식 석회석법 건 식 법 기 타	석고	WFGDU- FO	81 12 3	35		97.5만불	3~5%

Table 3-2. 배연탈황 기술제휴 현황(계속).

업 체	기술보유사 (국가)	공정	부산물	공정명	설치면적		공 동 수급체	도 입 조 건	
					개수	GW		착수금	경상기술료
신화건설	Ishikawajima-Harima Heavy Industries (일)	습 식 석 회 법	석고			대한화학 기 계			
선경 엔지니어 링(주)	ABB Environmental System (미)	습 식 석회석법 건 식 법	석고		52 20	22.8 5.0	현대정공		
한라중공업 (주)	Bischoff (독)	습 식 석회석법	석고		44	9.6	대림산업	50만 DM	1.5~1.7%
한기 (KOPEC)	B & R (미) EBASCO (미)	습 식 석회석법							
한진중공업	Thyssen Engineering GmbH (독)	습 식 석회석법							
현대중공업 (주)	B & W (미)	습 식 석회석법	석고	습식 석회석/ 생성회법	91	25	현대산업 개발	60만불	3%
	Kureha Chemical Ind (일)	습 식 알카리법 건 식 법		Sulfatak III CFB Scrubber	11		현대건설		
	LurgiGmbH (독)				1				
효성중공업 (주)	Austrian (오) Energy & Environment	습 식 석회석법	석고				풍림산업 (예)		

의 주입량과 거의 같으나 5배정도 폐흡수액을 더 투입한다고 보면 초기 약품 K의 주입비를 고려한다 하더라도 폐흡수액 톤당 최소 10,000원 정도의 가치를 지니게 된다.

또한, 기존의 석회석 공정에 본 연구의 개념을 도입한다면 석고 탈수 공정과 폐수처리 공정을 생략할수 있으므로 이에 대한 시설투자비가 절감될수 있으며 폐수처리 약품비, 시설운영비 등이 절감될 수 있을 것으로 예상된다. 좀더 정확한 경제성 분석을 위해서는 향후 이에 대한 추가 연구가 절실히 요망된다.

본 공정의 실용화를 위해서는 배연탈황 시설 주변의 폐수처리 시설과 연계하여 파이프라인 설치, 탱크로리 운송 등 폐흡수액(응집제)의 운송체계가 갖추어져야 할 것이다.



## 제 3 장 결론 및 건의 사항

### 1. 아황산가스 제거 실험

- 1) 약품 K의 첨가량이 많을수록 SO<sub>2</sub> 제거효율은 떨어지며, Mg<sup>++</sup> 이온의 농도가 0.555 mole 이하에서는 기존의 공정보다 제거효율이 높아진다.
- 2) 최적의 첨가량은 Mg<sup>++</sup> 이온의 농도가 0.186 mole (Ca<sup>++</sup> : Mg<sup>++</sup> = 1 : 0.5)로 사료된다. 이 때 발생하는 SO<sub>2</sub> 슬러지량은 기존 공정의 53 %이며, 약 50 %가 감소하고 슬러지 밀도도 높아 침전성이 기존 공정보다 매우 좋아진다.
- 3) pH가 4로 떨어졌을 때 SO<sub>2</sub> 제거효율은 큰 변곡점을 나타내며 제거효율이 급격하게 떨어진다. pH의 변화모습에 의하여 흡수액의 교체시기를 판단할 수 있을 것으로 생각된다.
- 4) 약품 K의 첨가의 영향은 석회(lime)이나 석회석(limestone) 공정에서 같은 효과를 나타낸다.

### 2. 폐흡수액의 염색폐수 처리에 재활용 실험

- 1) 상등액과 혼합액 주입효과는 혼합액이 다소 효과적이고, 최소의 주입량은 상등액의 경우 1 % v/v 이며, 혼합액의 경우 0.5 % v/v 이다.
- 2) 응집의 최적 pH는 12 이며, 최적의 주입량은 1 % v/v 이다.
- 3) 최적 pH와 최적 주입량에서 혼합액의 경우, 제거효율은 탁도 96 %, 색도 82 %, COD 52 % 이고, 상등액의 경우, 제거효율은 탁도 97%, 색도 76 %, COD 46 % 이다.

- 4) 따라서 약품 K가 첨가된 SO<sub>2</sub> 슬러지는 상등액과 혼합액 모두 염색 폐수처리에 재활용이 가능하다.

### 3. 예비 경제성 분석

- 1) 우리나라의 배연탈황기술은 대부분 외국의 기술에 의존하고 있으며 기술료로서 일정액의 착수금과 3~5%의 경상기술료를 지불하고 있다. 따라서 이에 대한 기술자립이 시급히 요구된다.
- 2) 기존 석회석공정의 폐흡수액 가치는 부산물 석고의 재활용으로 인해 톤당 350원정도 예상되나 본 공정의 경우는 최소 톤당 10,000원 이상 예상된다.
- 3) 기존의 석회석 공정에 본 연구의 개념을 도입한다면 석고 탈수 공정과 폐수처리 공정을 생략할수 있으므로 이에 대한 시설투자비가 절감될수 있으며 폐수처리 약품비, 시설운영비 등이 절감될 수 있을 것으로 예상된다.
- 4) 좀더 정확한 경제성 분석을 위해서는 향후 이에 대한 추가 연구가 절실히 요망된다.

## 참 고 문 헌

1. Frank, N. W., Miller, G. A., and Reed, D. A., "Operating and Testing a Combined SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> Removal Facility", *Envir. Prog.* Vol. 6, No. 3, 177, 1987
2. Stuart, M. D., Barbara, T. O., Gullett, B. K., and Drummond, C. J. "Summary of the 1991 EPRI/EPA/DOE SO<sub>2</sub> Control Symposium" *J. Air Waste Manage. Assoc.*, Vol. 42, No. 8, 1110, 1992
3. 환경관리연구소, 첨단환경기술, 2월호, 1994
4. 환경부, 대기환경보전법시행규칙 제 9조(배출허용기준), 1994
5. 박장진 등, KAERI/RR-1592/95, 한국원자력연구소, 1996. 1.
6. 박장진 등, KAERI/RR-1663/96, 한국원자력연구소, 1997. 1.
7. 박장진 등, KAERI/CR-49/98, 한국원자력연구소, 1998. 5.
8. 1998년 환경산업총람, 환경관리연구소, 1998. 3.
9. 김성현 등, KE-92012S, 과학기술처, 1993. 10.

서 지 정 보 양 식

수행기관보고서번호	위탁기관보고서번호	표준보고서번호	INIS주제 코드
KAERI/RR-1825/97			
제목 / 부제	폐슬러지를 이용한 SOx 처리연구		
연구책임자 및 부서명	박 장 진	사용후핵연료 기술개발팀	
연구자 및 부서명	박현수(핵주기기술개발단) 양명승, 신진명, 김종호(사용후핵연료 기술개발팀) 손종식(핵주기시험팀), 홍영돈(홍보협력부)		
발행지	대전	발행기관	한국원자력연구소
페이지	57 P	도표	유( O ), 무( )
참고사항			
비밀여부	공개 ( ), 대외비 (O), ___급비밀	보고서종류	수탁연구 보고서
연구위탁기관		계약번호	
초록 (300단어 내외)	<p>아황산가스 제거실험에 있어서 약품 K의 첨가량이 많을수록 제거효율은 떨어지며, Mg<sup>++</sup> 이온의 농도가 0.555 mole 이하에서는 제거효율이 높아진다. 최적의 첨가량은 Mg<sup>++</sup> 이온의 농도가 0.186 mole (Ca<sup>++</sup> : Mg<sup>++</sup> = 1 : 0.5)이다. 발생하는 슬러지량은 약품 K를 첨가했을 때 40~50 % 감소하며, 슬러지 밀도도 높아 침전성이 좋아진다. 약품 K의 첨가의 영향은 석회(lime)이나 석회석(limestone)에서 같은 효과를 나타낸다.</p> <p>아황산가스를 흡수하고난 폐흡수액을 염색폐수처리에 재활용 실험을 수행한 결과 폐흡수액 상등액과 혼합액 주입효과는 혼합액이 다소 효과적이다. 최적 처리 pH는 12 이며, 최적의 주입량은 1 % v/v 이다. 혼합액의 경우, 제거효율은 탁도 96 %, 색도 82 %, COD 52 % 이다. 따라서 약품 K가 첨가된 SOx 슬러지는 염색폐수처리에 재활용이 가능하다.</p>		
주제명 키워드 (10단어 내외)	아황산가스, 가스흡수, 폐슬러지, 산업폐수, 염색폐수, 화학용집, 폐수처리		

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET					
Performing Org. Report No.		Sponsoring Org. Report No.		Standard Report No.	INIS Subject Code
KAERI/RR-1825/97					
Title/ Subtitle		A Feasibility Study on the Commercialization of Reagent K for Treating Industrial Wastewaters			
Project Manager and Dept.		Jang Jin Park, Spent Nuclear Fuel Tech. Team			
Co-Author		H.S. Park, M.S. Yang, J.M. Shin, J.H. Kim, J.S. Shon, Y.D. Hong			
Pub. Place	Taejeon	Pub. Org.	KAERI	Pub. Date	1998. 7.
Page	57 p	Ill. and Tab.	Yes( 0 ), No( )	Size	26 cm
Note					
Classified	Open ( ), Outside ( 0 ), Class		Report Type	Trusted Research Report	
Sponsoring Org.				Contract No.	
Abstract (About 300 Words)					
<p>Removal efficiency decreases with large amount of reagent K added and increases under 0.555 molar concentration of <math>Mg^{++}</math>. Optimum addition of reagent K was when molar concentration of <math>Mg^{++}</math> becomes 0.186 (<math>Ca^{++} : Mg^{++} = 1 : 0.5</math>). Sludge arising decreases about 40~50 % with reagent K added, and settling property becomes better due to high density. Effect of reagent K addition is the same in lime and limestone experiment.</p> <p>Addition of reagent K was a little more effective in the mixture than in the supernatant. Optimum pH and injection amount turned out to be 12 and 1 % v/v, respectively. Turbidity, color, COD removal efficiency was 96%, 82% and 52%, respectively. It can be concluded that waste sludge resulting from SOx removal with reagent K can be reused in the treatment of the industrial waste water such as dyeing waste water.</p>					
Subject Keywords (About 10 words)					
SOx, Gas absorption, Waste sludge, Industrial wastewater, Dye wastewater, Chemical flocculation, Wastewater treatment					