

# FIBER-GLASS 工場의 弗化水素 對策

菱田 一雄

(東京市 環境保全局 大氣監視課長・技術士)

〈本協 開發部 提供〉

## 1. 弗化水素 處理施設 改善의 動機

關東北部의 T縣은 東京에서 2時間정도 소요되는 곳이다. 1965年부터 內陸部에 工業團地를 造成, 企業을 유치해왔다. Fiber Glass 廠도 그중의 하나인데 1969年에 設립되었다. 內陸部에 立地하는 工業團地는 原料, 燃料, 用水 등의 多消費型 工場을 유치하지 않는 것이 일반적이며 製品은 付加價値가 높은 것을 製造하는 곳이 많다.

Fiber Glass는 유리를 纖維狀으로 한 것인데, 絲, 不織布, 칩 등의 狀態로 合成수지와 혼합하여 FRP 基材를 만들어 船體, 탱크類, 浴槽 스키, 낚싯대, 헬멧 이외에도 新聞線의 前頭部나 Bag Filter의 汙布等 多方面으로 사용되고 있다.

T縣에서는 이 工場이 設치되었을 때, 原料로 사용하고 있는 螢石(弗化칼슘:  $CaF_2$ )의 溶해 과정에서 弗化水素(HF)가 發生하기 때문에 濕式洗淨裝置에 의하여 排가스를 처리하고 있음을 알아내었다. 弗化水素는 물에 잘 녹기 때문에 이 장치로 弗化水素를 충분히 제거할 수 있다고 생각하였으며, 실제로 操業中에 측정해 본 결과 약 6 ppm 정도로서, 대기오염 방지법에 規定하고 있는 有害物質의 煙道排가스 規制値 10 ppm을 下回하고 있었다.

T縣에서는 1972年 弗化水素 濃度測定機를 구입하여 공장 주변의 環境濃도를 측정, 부근의 식물 영향조사를 개시하였다. 그런데 이해에 設장치가 故障을 일으켜서 배가스의 一部가 매 화나무를 枯死시키거나, 매화꽃이 피지 않는 등의 피해를 發生시켜, 부근의 주민들이 公害對策 委員會를 結成, 縣廳에 진정을 하게 되었다.

弗化水素가 식물에 미치는 영향은, 아황산가스의 數倍, 때에 따라서는 數十倍의 피해를 주는 수가 있다. 다행히 피해는 넓은 지역으로 확산되지는 않았지만, 부근의 주민들로 結成된 公害對策委員會로부터 규제를 강화해달라는 요청이 들어왔다. 그리하여 T縣은 대기오염방지법 제 4조의 규정에 의하여 국가의 배출허용기준보다 엄격한 기준을 條例로 정하게 되었다. 縣에서는 검토를 거듭한 결과 排가스中の 弗素含量 規制치를 法에서 정한 기준의 1/10 인  $0.84mg/Nm^3$  (1ppm) 으로 하였다.

이 工場에서는 새로운 공해대책을 수립하지 않으면 안되게 되었다. 排가스中の 弗化水素의 농도는 평균 150~410ppm의 범위로서 평균 300ppm정도, 수산화나트륨(NaOH) 수용액을 사용한 洗淨裝置의 出口濃度는 약 6ppm으로서 효율은 98~99%였다. 99%의 효율을 항상 유지한다 하더라도 평균 3ppm정도밖에 되지 않고, 배출구에서 1ppm을 확보하기 위해서는 효율을 1%가까이 높이지 않으면 안된다.

工場에서는 여러가지로 검토한 결과, 습식 세정장치의 관리를 아무리 잘 한다해도 무리라고 판단, 대담하게도 새로 개발된 乾式 프로세스의

채택을 검토하게 되었다. 乾式 프로세스는 濕式에 비해 排水處理나 슬러지 처리를 하지 않아도 되는 利點이 있다.

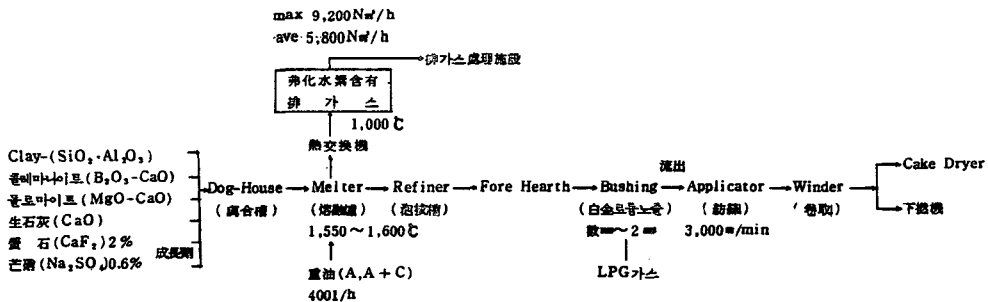
## 2. 弗化水素 發生工程

無 알카리 유리 長纖維 製造의 Flow-Sheet 는 <그림-1>과 같으며, 熔融爐에서 弗化水素를 함유한 排가스를 배출하고 있다.

원료로 사용하고 있는 螢石은 1日의 사용량 500kg, 芒硝 145kg, 螢石中の 弗化水素는 50~60%가 유리섬유중에, 50~40%가 排가스로 배출되고 있다.

## 3. 改造前의 濕式洗淨裝置

고장난 배가스 세정장치는 일반적으로 하이드로 필터라고 불리는 타입의 것이다. 洗淨塔의 充填物로서 合成樹脂로 만든 中空球를 사용하고 있고, 이것을 밑에서 부터 도입된 가스의 흐름에 따라 浮動하는 형식의 洗淨塔이다. 가스의 空塔速度가 4~5m/s 정도로 크기 때문에 充填塔에 비해 단위시간에 數倍의 排가스를 처리할 수 있고, 설치면적이 적고, 장치를 小型化할 수 있어 安價로 설치할 수 있다.



<그림 1> 製造 Flow-Sheet

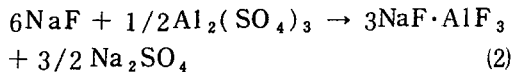
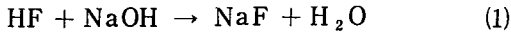
排가스中の 弗化水素의 물에 대한 용해도가 커서 水洗에 의한 除害方法이 적합하겠지만, 洗淨液에 固形物이 生成되는 수도 많기 때문에 充填塔等 막히기 쉬운 구조를 가진 세정장치는 좋지 않다. 하이드로 필터는 中空球가 洗淨塔 中에서

浮動하기 때문에 눈막힘의 염려가 없고, 따라서 압력손실도 적어 우수한 세정장치이다. 특히 불소화합물의 除害에는 많은 실적을 가지고 있다.

洗淨塔내에는 구조적으로 고장을 일으킬 만한 것은 없지만, 排風機, 펌프와 같은 稼動部分은

고장을 일으킬 기회도 많은 것이다. 弗化水素는 거의 모든 金屬을 부식시키기 때문에 장치의 재질은 내식성이 있는 금속을 사용하고 있다. 특히 수용액이 되면 부식성은 한층 증가된다.

또 수용액은 수산화나트륨 수용액에 의하여 中和되기 때문에, 다음 반응에 의하여 슬러지를 생성한다.



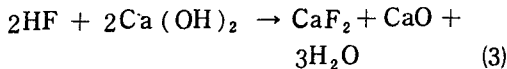
$3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ 는 氷晶石이다. 그러나 이 工場의 프로세스에서는 氷晶石은 사용하지 않는다. 생성 슬러지의 처리에는 內陸工業團地이기 때문에 산업폐기물의 처리가 곤란하다. 따라서 슬러지 처리가 필요없는 乾式 프로세스를 과감하게 채택하게 되었다.

#### 4. 乾式處理 프로세스

##### 4.1. 概要

排가스의 乾式處理 프로세스 (AF社製)의 Flow-Chart는 <그림-2>와 같다.

弗化水素는 반응성이 높기 때문에 消石灰와 99%이상 반응한다. 排가스中의 弗化水素를 포집하는 반응은 다음식과 같이 일어난다.



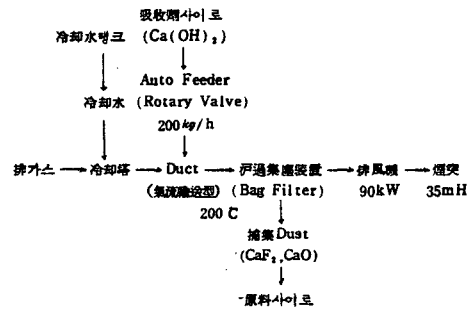
배가스중의 불화수소가스에 소석회  $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ 를 Autofeeder로 定量씩 공급하고, 氣流輸送方式으로 반응시키므로써 포집된 Dust  $(\text{CaF}_2, \text{CaO})$ 는 원료로 재이용하기 위하여 사이로에 보내진다. 프로세스의 개요는 <그림-3>과 같다.

##### 4.2. 프로세스의 설명과 考察

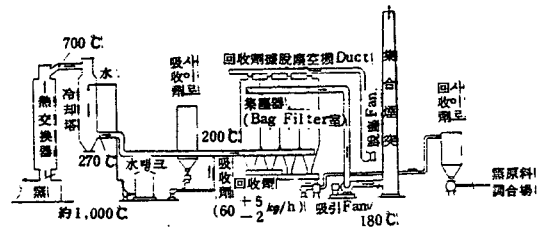
###### (1) 冷却工程

排가스 온도는 熔融爐 出口에서 약  $1,000^\circ\text{C}$  정도이다. 집진장치인 Bag Filter에 사용되고 있는 유리섬유 汙布의 耐熱溫度는 약  $250^\circ\text{C}$ 를 약간 초과하기 때문에 冷却할 필요가 있다.

또 無水硼酸  $(\text{B}_2\text{O}_3)$ 의 酸露點은 약  $130 \sim 160^\circ\text{C}$ 이므로, 酸露點이하로 冷却하면 Bag Fi-



<그림 2> 排가스處理 (乾式) 프로세스의 概要



<그림 3> 乾式프로세스의 概要

터 내에서 結露하여 문제를 일으킨다. 汉布에 부착된 Dust의 一次汉過層에서 結露되었을 때에는 汉布가 젖은 상태가 되어 汉過不能한 상태가 된다. 또 Duct 내에서 結露한 경우에는 배가스중의 불화수소는 불화수소산이 되어 金屬製 Duct의 부식을 초래한다. 따라서 배가스온도를 집진장치의 耐熱溫度이하로 떨어뜨림과 동시에 배가스의 露點이 상으로 유지할 필요가 있다.

일반적으로 유리섬유 汉布의 耐熱溫度  $250^\circ\text{C}$ 의  $-50^\circ\text{C}$ 이하, 露點의  $+30 \sim 40^\circ\text{C}$  이상으로 하고 있는데, 여기서는  $200^\circ\text{C}$ 를 관리목표 온도로 한다.

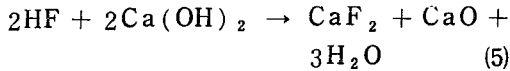
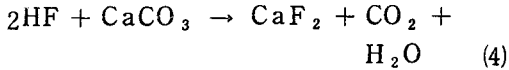
排가스는 열교환기에 의하여  $700^\circ\text{C}$ 로 冷却하고, 다시 물의 분사에 의하여 冷却한다.

물의 분사는 대량의 물을 사용하는데, 設定溫度  $270^\circ\text{C}$ 로 자동 조절되고 정확히 그 온도를 유지하며, 직선 Duct에서 氣流輸送되어, 집진장치 입구에 도달할 때, 목표온도  $200^\circ\text{C}$ 를 유지할 수 있도록 되어 있다.

물의 분사는 물의 증발에 의한 潛熱만을 이용한 것인데, 여기서는 水洗洗淨의 기능은 없다.

(2) 反應工程

불화수소와 흡수반응을 일으켜 불화칼슘을 생성하는데에는 탄산칼슘(CaCO<sub>3</sub>)를 사용하는 방법과 소석회를 사용하는 방법이 있다.



탄산칼슘을 사용하는 식(4)는 반응 속도가 소석회를 사용하는 식(5)에 비해 느리고, 반응에 의하여 불화칼슘을 생성, 원료로 사용할 수가 있으나 탄산가스와 수증기는 원료로 사용할 수 없다. 이에 비하여 소석회를 사용하는 방법은 불화칼슘만이 아니고 원료인 생석회를 생성한다.

배가스중에는 그밖에 아황산가스(SO<sub>2</sub>), 불소(F<sub>2</sub>), 질소산화물(NOx), 탄산가스, 산화나트륨(Na<sub>2</sub>O) 등이 있기 때문에 아황산칼슘(CaSO<sub>3</sub>), 황산칼슘(CaSO<sub>4</sub>), 탄산칼슘(CaCO<sub>3</sub>) 등이 생성되는데 아황산가스를 제외하면 양적으로 그다지 많지 않다.

흡수반응공정의 흡수제로서 가격은 비싸지만 反應性, 反應生成物의 再利用이란 면에서 消石灰를 적당하다고 생각한다.

배가스를 흡수제로 흡수반응시키기 위하여 고려해야 할 것은 다음의 조건이다. 이 조건이 만족되지 않을 때에는 포집효과는 충분히 발휘될 수 없다고 생각한다.

1) 흡수제는 될수있는 한 미세한 粉體로서 불화수소와의 반응을 용이하게 할것.

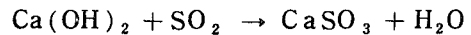
2) 흡수제를 배가스중의 불화수소 농도에 알

맞는 一定量을 연속적으로 정확히 공급할 수 있는 장치를 가질것.

3) 배가스와의 혼합이 균일하게 될 수 있는 장치일것.

本裝置에서는 흡수제·소석회를 사이로에 저장하고, Rotary Valve에 의한 Auto Feeder로 흡수제를 자동적으로 계량 공급할 수 있는 시스템이 되어있다. 흡수제는 200~325mesh로 조정된 입경의 것을 사용하며, 공급량은 많은 실험결과 및 배가스농도등 본장치의 실측치로부터 每時 65 kg으로 설정, 최대 70 kg, 최저 63 kg의 범위로 운전된다.

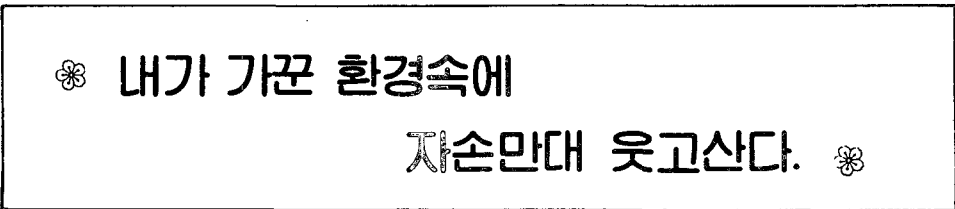
흡수제의 공급량이 배가스중의 불화수소량보다 많아지면 우선 황산화물과 반응하여 아황산칼슘을 생성, 불화칼슘, 생석회와 같이 後段의 Bag Filter로 포집하여 脫黃效果는 생기지만 질소산화물과는 거의 반응하지 않는다.



또 흡수제의 양을 과잉으로 하면 질소산화물과 반응하게 되어 脫硝效果는 약간 있는 듯 하지만, 반응속도가 느려서 氣流輸送 Duct内에서의 반응은 기대할 수 없다.

불화수소는 粉體인 소석회와 氣流輸送方式에 의하여 반응 생성물이 분체가 되기 쉬운데, 이밖에 도시 쓰레기 조각로의 排煙中의 염화수소를 소석회를 사용하여 氣流輸送反應에 의하여 염화칼슘(CaCl<sub>2</sub>)으로 하여, 전기 집진장치로 포집하는 實施例도 최근에 볼 수가 있는데, 반응성은 불화수소보다 나쁘고 효율도 낮다.

<다음호에 계속>



## 高度産業化 社會에서 必然的으로 惹起되는 環境汚染

쾌적한 생활환경, 작업환경은 복지사회의 기본요건입니다. 본 협회에서는 귀업소의 환경문제 전반에 대해 도움을 드리하고자 아래 업무를 개시하고 여러분의 이 용을 기다리고 있습니다.

우수한  
技術人力을  
會員社에  
추천합니다.

環境問題를  
 해결해  
드립니다.

### ◎ 측정 대행

#### 1. 자가 측정

○ 대 기 : 입자상물질(분진), 점액(매연), 황산화물, 질소산화물, 일산화탄소, 특정유해물질

○ 수 질 : pH, COD, BOD, SS, N-Hexane 추출물질, 중금속, 특정유해물질

#### 2. 기 타

환경의 질 분석, 음료수적부시험, 용수·오수·분뇨 분석, 방지시설 성능시험

### ◎ 실험실습교육

환경관리기사의 실무적응 및 자질향상을 위한 실험, 실습교육을 실시하고 있습니다.

### ◎ 상담실 운영

궁금한 문제에 대해 항시 상담에 응하고 있습니다.

— 상담분야 및 이용전화 —

환경관련기술 : 718-5836, 3410

환경관계법규 : 352-6841

### ◎ 종합진단 및 기술지도

설계상 또는 운전관리상 문제점이 있는 기존 폐수처리장을 대상으로 처리효율 측정, 기능 파악등의 종합진단과, 그 결과를 토대로 한 기술지도를 실시하며, 설치계획중인 방지시설의 설계도면의 기술검토를 해 드립니다.

### ◎ 환경영향평가 대행

우수한 장비와 기술진을 갖추고 분야별 전문 분과위원회를 활용하여 정확한 상환 분석을 토대로 한 환경영향의 예측평가와 상세한 대안을 제시하여 드립니다.

社 團 環 境 保 全 協 會  
法 人