

산화제와 마이크로버블을 이용한 대기오염물질 제거

구경보^a, 권혁구^{bt}

A Study on the Removal of Air Pollutants Using Oxidants and Microbubbles

Kyung-bo Ku^a, Hyuk-Ku Kwon^{bt}

(Received: Aug. 25, 2023 / Revised: Sep. 18, 2023 / Accepted: Sep. 18, 2023)

ABSTRACT: This study investigated the possibility of treating heavy metal pollutants existing in the air in addition to simultaneously removing NO_x and SO_x by injecting oxidizing and reducing agents into a scrubber into a microbubble device to create an eco-friendly method that does not generate secondary pollutants. Lead compound (Pb) was selected as the heavy metal substance in the air to be treated with microbubbles, and the removal efficiency was confirmed. By treating microbubbles by connecting them to a scrubber, it was confirmed that not only NO_x and SO_x but also heavy metal substances in the air were reduced, cost was reduced, and secondary environmental pollutants were not generated. Through this study, it was possible to simultaneously remove NO_x, SO_x, and heavy metals at low cost by applying an eco-friendly method, rather than the existing high-cost treatment method such as SCR. If oxidizing agent, reducing agent, and microbubbles are used appropriately, economical and efficient air pollution can be achieved. Since material processing was possible, it is expected to be helpful in the technological development of environmental prevention facilities.

Keywords: heavy metal pollutants, lead compounds, oxidizing agents, microbubbles, eco-friendly prevention facilities

초 록: 본 연구는 NO_x, SO_x를 동시 제거하는 방법에 추가로 대기 중에 존재하는 중금속 오염물질에 대해 처리 가능한지를 스크리버에 산화제와 환원제를 마이크로버블 장치에 투입하여 2차 오염물질이 발생 되지 않는 친환경적인 처리방식을 연구하고자 하였다. 마이크로버블로 처리하고자 하는 대기 중 중금속 물질은 납화합물(Pb)을 선정하여 제거효율을 확인하였다. 마이크로버블을 스크리버에 연결하여 처리함으로써 NO_x, SO_x 뿐만 아니라 대기 중 중금속 물질 저감효과 및 비용 절감과 2차 환경오염물질이 발생 되지 않는 것을 확인하였다. 본 연구를 통하여 기존에 SCR과 같이 고비용의 처리방식이 아닌 친환경적인 방법을 적용하여 저비용으로 NO_x, SO_x, 중금속을 동시 제거가 가능하였으며, 산화제와 환원제 및 마이크로버블을 적절히 사용하면 경제적이고 효율적인 대기오염물질 처리가 가능하므로 환경방지시설의 기술 발전에 도움이 될 것으로 기대된다.

주제어: 중금속 오염물질, 납화합물, 산화제, 마이크로버블, 친환경방지시설

^a 호서대학교 대학원 환경공학과 박사과정(Ph.D. student, Department of Environmental Engineering, The Graduate School, Hoseo University)

^b 호서대학교 대학원 환경공학과 교수(Professor, Department of Environmental Engineering, The Graduate School, Hoseo University)

† Corresponding author(e-mail: hkkwon@hoseo.edu)

1. 서론

본 연구는 미세먼지가 대기환경오염물질의 주범으로 NO_x, SO_x는 화석연료를 연소시킬 때 발생한다. 발생한 NO_x, SO_x는 대기 중 광화학반응을 통하여 스모그, 산성비 등 환경오염을 유발하며 2차로 미세먼지의 전구물질로 작용하여 대기오염의 악영향을 끼친다.

이러한 유해성 때문에 화석연료 연소로 발생하는 NO_x, SO_x를 감소시키고자 전 세계적으로 여러 가지 규제와 처리방법들이 연구되고 있다. 유럽위원회에서는 제정된 유럽 배가스 기준인 EURO 6의 자동차에 대한 NO_x 배출규제는 현재 경유, 휘발유 수준이며, 이를 만족하기 위해서는 De-NO_x 촉매설치가 필수적이고, 자동차에 사용되는 연료의 질소와 황 함량 유량까지 규제하고 있다. 국제해사기구에서는 선박이 운송 수단 유해가스 배출량 중 NO_x의 약 15%, SO_x의 5%~8%를 차지하는 심각성 때문에 해양오염방지협약을 채택하였으며, 해당 협약의 Annex 6의 규정에 따르면 모든 선박에서 배출되는 NO_x의 배출기준을 기존 배출기준보다 80% 이상 상향조정하고 SO_x는 0.5% 이하로 규제하는 배출규제를 시행하고 있다. 또한 선박에서 사용되는 연료 내 황 함유량도 규제에 포함된다.

따라서 하나의 설비에서 스크러버로 NO_x, SO_x를 동시에 제거하는 연구들이 대안으로 이뤄지고 있다. 스크러버로 NO_x, SO_x를 동시에 제거하기 위해서는 NO_x 중 NO가 물에 용해도가 낮으므로 용해도가 20 이상 높은 NO₂로 산화시켜야 한다.

본 연구에서는 대기중의 NO_x, SO_x를 동시에 제거하는 연구와 문제점인 폐수처리와 운전비용을 저감하기 위해 산화제 투입과 마이크로버블을 연결하여 NO_x, SO_x를 처리하는데 이용하고자 한다. 또한, 특정대기유해물질인 납화합물도 동시에 처리되는지를 연구하여 최적의 운전상태를 도출함으로써 폐배터리에서 발생하는 대기오염물질을 효율적으로 처리하기 위함이다.

마이크로버블은 지름이 50 μ m 이하인 버블이며, 기존에는 오수처리시설에서 사용하는 방법이다. 마이크로버블은 크기가 일반버블보다 작기 때문에 부력에

대한 반발이 커서 용액 내 체류시간이 길고, 체류하는 동안 버블 속 기체가 용액에 용해되면서 점점 크기가 작아지다가 소멸하는 특성이 있다. 마이크로버블 주위에 있는 이온들이 순간적으로 부피변화가 생기며 부피 변화시 속도만큼 마이크로버블에서 벗어나지 못하여 마이크로버블 표면의 이온 밀도가 증가되면서 OH라디칼을 생성한다. 생성된 OH라디칼은 매우 높은 산화력을 가지고 있어 마이크로버블의 OH라디칼로 산화제를 대체하여 산화제 사용을 줄일 것으로 보인다. 그리고 환원제로는 질산염 생성을 억제하여 폐수처리를 용이하게 하는데 사용된다고 보고되고 있다. 이러한 방법으로 고압분사기를 이용하여 마이크로버블의 OH라디칼을 이용하여 전기분해와 촉매제를 사용하지 않고 NO를 NO₂로 산화시키고 마이크로버블 용액에 환원제를 첨가하여 NO, NO₂, HNO₂, HNO₃를 환원시켜 스크러버에 마이크로버블을 시스템을 연결하는 방법을 기존에 연구되었다. 본 실험은 기존 연구의 온도에 따른 버블의 성능과 환원제 종류별 제거율을 인용하여 사용하였다.

마이크로버블 발생장치로 고농도의 암모니아 함유 공장 폐수를 처리하여 암모니아 탈기에 의한 처리 가능성을 평가하였다. pH 12.5의 기존처리장을 운전하면서 처리조내의 온도를 30 $^{\circ}$ C~70 $^{\circ}$ C의 온도에서 3일간 고온 탈기한 결과 T-N은 70.3%~90.5% 제거율이 있다. 30 $^{\circ}$ C 온도를 유지하면서 T-N 농도가 9,120 mg/L~12,955 mg/L인 유입수를 20시간 동안 마이크로버블로 탈기 시킨결과 90%의 T-N 제거율이 나타났고, 운전기간동안 pH는 pH 12.3에서 pH 10.1로 낮아졌다.

혐기성소화조의 바이오가스는 불순물, 특히 황화물 제거공정 이후에 열과 전력을 생산하는데 사용되어야 한다. 본 연구에서는 하수처리장의 시설용량이 46,000 m³/day를 대상으로 스크러버의 운전조건에 따라 메탄의 감소율과 이산화탄소와 황화수소의 제거율을 평가하였다. 부분순환을 실시하였을 경우 제거율은 평균적으로 메탄 약 4%정도의 감소가 되었다. 마이크로버블의 산화에도 불구하고 기화 속도가 약한 것을 알 수 있었다. 이산화탄소는 약 16% 제거되었다. DIWS장치로 황화수소는 약 76% 감소되었다.

스크러버가 폐수처리장 바이오가스 중의 황화수소를 처리하기 위하여 기존에 연구되었다. 황화수소는 DIWS장치로 물만 사용하였을 경우 25%의 제거율을 나타내어 98% 이상의 제거율이 필요한 경우에는 추가 공정도입이 필요한 것을 알 수 있다고 한다. 황화수소의 유입농도가 5,000mg/L일 때 메탄가스와 이산화탄소는 각 8.7%, 28.6% 감소하였다. DIWS 장치에 Na₂CO₃와 NaOH를 사용하였을 경우 황화수소는 97.2% 제거되었으며 pH는 11.2~11.5로 유지되었다고 한다.

2. 실험 방법

2.1. 실험 재료

2.1.1. 실험 재료

실험재료는 아래와 같다.

(1) 마이크로버블 스크러버

본 연구에서의 마이크로버블 스크러버는 Packed Tower와 미세기포 발생장치가 결합된 20 CMM 장치이다.

Table 1. Microbubble Feature Comparison

방식	전단 선회방식
마이크로버블 생성방식	기체를 흡입시 전단미세화, 고속(40 m/sec)으로 액체와 기체가 회전하여 혼합. (벤추리 방식)
적용펌프	일반펌프 (1.5 kgf/cm ² 압력필요)
마이크로버블 발생량 기체용해량	100 L/분 (80%) 80 L 용해
특징	저밀도 마이크로버블 발생 이물질 막힘 없음 (유지보수 거의없음) 반영구적사용 동력소모가 작음 (경제성 높음/ 약10배)
적용분야	대용량 수처리(하천녹조, 폐수 폭기조 등) 및 악취 저감 설비에 적용

2.2. 실험 방법

2.2.1. 산화제 및 마이크로버블 시스템 성능 실험 장치 및 방법

본 연구에서 산화제와 마이크로버블 스크러버를 이용한 NO_x, SO_x, 중금속을 제거하는 특성을 연구하기 위해 실험장치를 만들었다. 스크러버 규격은 20 CMM로 산화제를 주입할 수 있는 약품탱크와 마이크로버블 발생장치와 연결하여 제작하였다. 미세기포 발생장치의 사양은 미세기포 순환펌프(100 LPM x 30 mH X 1.5 kW), 연결배관의 구경은 32 A, 노즐크기는 3~9 mm이다. 실험에 사용된 마이크로버블 장치는 상용화된 기성제품을 사용하였다. 마이크로버블 장치보다 더 미세한 나노버블 장치도 있으나 미세기포가 바로 사멸하는 관계로 본 실험에서는 적용하지 않았다.

현장에서는 폐배터리 배출가스가 발생하는 곳을 선정하였고, 별도로 실험장치를 설치한 곳에서는 리가스에서 구입한 표준가스를 이용하여 실험하였다. 표준가스의 사양은 MIX GAS 900 μmol/mol (NO, SO₂, CO) 용기 : 10 L, Steel-Atype, 1000 L / 10 MPa 25°C 기준의 가스를 사용하였다. 가스상 중금속 표준물질이 없어 입자상 물질을 측정하여 중금속 제거효율을 확인하고자 한다. 먼저 사업장 현장에서 폐배터리 가스를 처리하는 공정에 산화제를 주입하여 NO_x, SO_x가 처리되는 것을 확인하고, 별도로 실험장치에서 표준가스를 이용하여 산화제와 마이크로버블 스크러버를 처리전과 처리후의 NO_x, SO_x, 입자상물질 농도를 측정하고자 한다.

2.2.2. 산화제

산화제란 산화 환원 반응에서 자신은 환원되면서 다른 물질을 산화시키는 물질을 산화제라고 한다. 여기서는 이산화염소수를 산화제로 사용하였다. 이산화염소수는 산소계열 소독제, 탈취제이다. 이산화염소는 ClO₂의 분자식 구조를 가지고 있으며, 한개의 염소 분자와 2개의 산소분자가 결합된 화합물로 이산화염소는 본래 기체 상태로 존재하지만, 이산화염소수는 기체상태의 이산화염소수를 녹여 액체 형태로 만들어진 화합물이다. 차아염소산나트륨(NaClO),

차아염소산수(HOCl)의 염소계열 살균제에 비해서 살균력이 탁월하게 높을 뿐 아니라 pH와 관계없이 넓은 살균스펙트럼을 갖고 있다. 더불어 산소계 살균제이기 때문에 사용 후에도 잔류염소가 현저하게 적으며, 발암물질이 발생하지 않기 때문에 각광 받고 있다. 또한 미국, 유럽 등에서는 차아염소산나트륨의 대체재로써 활용되고 있다.

마이크로버블과 대표적인 산화제로는 NaClO_2 , KMnO_4 , NaClO , ClO_2 이다.

2.2.3. 환원제

환원제란 산화제와 반대로 자신은 산화되면서 다른 물질을 환원시키는 물질을 환원제라고 한다. 물질마다 전자를 잃고 얻는 성질의 세기가 다르기 때문에 대상 물질에 비해 환원제 스스로는 전자를 잃는 정도가 크고, 대상 물질은 환원제로부터 유래된 전자를 얻는 상대적 정도의 크기가 크다. 여기서는 아황산나트륨을 환원제로 사용하였다. 아황산나트륨은 방부제이다. 아황산나트륨은 Na_2SO_3 의 분자식 구조를 가지고 있으며, 무기 화합물이다. 열은 노란색의 수용성 고체이며 7수화물로도 알려져 있으나 공기에 산화되는 민감성이 더 크기 때문에 그다지 유용하지는 않지만 방부제로 상용화되고 있다. 또 다른 환원제로 다른 물질에 환원 반응을 위한 수소 음이온(H^- , hydride)을 쉽게 공급할 수 있는 물질들이 있다. 수소 기체(H_2)나 수소화붕소 소듐(NaBH_4), 수소화알루미늄 리튬(LiAlH_4) 등이 많이 사용되는 환원제이다. 대표적인 환원제로는 Na_2SO_3 , K_2SO_3 이다.

본 연구에서 환원제는 NO_x 를 질소가스(N_2)로 환원되게 하기 위하여 사용된다.

2.2.4. 마이크로버블 장치 특성

마이크로버블의 노즐 분사장치를 통해서 기체와 물이 혼합되고, 기체와 물이 혼합된 폐수는 선회유닛에 공급되어 회전되면서 기체의 용해도가 더욱 높아지게 되고, 선회유닛으로부터 유출되는 폐수는 분리되면서 저장조로 유입된다. 저장조에서는 폐수와 이에 미처 혼합되지 않은 버블이 분리되어 버블은 압력으로 인해 외부로 배출되고, 폐수는 다시 노즐로 공급되며, 노즐을 통해 분사됨으로써, 미세 기포

가 생성된다. 여기서, 저장조로 유입된 버블과 폐수는 위아래로 분리되어, 버블은 저장조 상층부에 모이게 되고 버블의 압력이 계속 증가하여 기준치를 초과하게 되면, 저장조의 상부에 구비된 밸브장치가 개방됨으로써 저장조의 압력이 일정하게 유지된다. 따라서, 이러한 순환방식으로 미세 기포를 생성시킴으로써, 물과 버블의 사용량 대비 미세 기포의 생산율을 향상시킬 수 있다. 이러한 방식의 마이크로 버블을 이용하면 에너지 소모를 크게 줄일 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 폐배터리 공정에서 발생하는 가스를 산화제와 마이크로버블 스크러버로 NO_x , SO_x , 중금속 제거 실험

3.1.1. 산화제만 투입하여 NO_x 제거 실험

산화제로 이산화염소수(0.6%) 0.6, 1.1, 1.7, 2.3, 2.8, 3.4 (L/m)을 투입하여 NO_x 농도를 측정하였다. 이산화염소수(0.6%)를 3.4 (L/m)이상으로 투입하지 않은 것은 난분해성 수질 환경오염물질을 유발할 수 있는 보고가 있어 그 이상의 산화제를 투입하지 않았다. NO_x 측정방식은 자동측정법-전기화학식으로 MK6000 장비로 측정하였다. 이산화염소수(0.6%)를 0.6-3.4 (L/m) 투입하여 NO_x 측정된 제거율이 이산화염소수(0.6%)를 0.6~3.4 (L/m)한 결과 NO_x 제거율은 10%~60%로 제거되었다.

Table 2. Experiment to Remove NO_x by Injecting Only Oxidizing Agent in Waste Battery Process

이산화염소수 (L/m)	전단 NO_x (ppm)	후단 NO_x (ppm)	제거율 (%)
0.6	100	90	10
1.1	100	80	20
1.7	100	70	30
2.3	100	60	40
2.8	100	50	50
3.4	100	40	60

3.1.2. 산화제 투입과 마이크로버블 연결하여 NOx 제거 실험

산화제로 이산화염소수(0.6%) 0.6, 1.1, 1.7, 2.3, 2.8, 3.4 (L/m)을 투입량은 동일하게 하였고 여기에 마이크로버블 장치를 가동하여 NOx 농도를 측정하였다. 마이크로버블 장치의 구성은 기본구경 32 A, 노즐경 2.0~2.2 cm, 공기관경 20 A, 양정 10 mH, 버블 사이즈 5~50 micron (80%), 최대유량 750 L/min, 최대 흡입공기량 200 L/min, 펌프 2set (7.5 kWh, mechanical seal 타입)이다. NOx 측정방식은 자동측정법-전기화학식으로 MK6000 장비로 측정하였다. 이산화염소수(0.6%)를 0.6~3.4 (L/m)를 일정하게 투입하고 추가로 마이크로버블 장치를 가동하여 NOx 측정된 제거율은 이산화염소수(0.6%)를 0.6~3.4 (L/m)한 결과 NOx 제거율은 70%~95%로 제거되었다.

Table 3. NOx Removal Experiment by Connecting Oxidant Injection and Microbubble in Waste Battery Process

이산화염소수(L/m) + 마이크로버블장치	전단 NOx(ppm)	후단 NOx(ppm)	제거율 (%)
0.6	100	30	70
1.1	100	25	75
1.7	100	20	80
2.3	100	15	85
2.8	100	10	90
3.4	100	5	95

3.1.3. 산화제와 환원제 투입과 마이크로버블 연결하여 NOx 제거 실험

산화제로 이산화염소수(0.6%) 2.8 (L/m)을 투입량은 동일하게 하였고, 이산화염소수(0.6%) 2.8 (L/m)로 선정한 이유는 SOx오염물질 저감효율이 3.4 (L/m)와 동일하기 때문이다. 환원제로 아황산나트륨(15%) 0.6, 1.2, 2.4 (L/m)을 투입 여기에 마이크로버블 장치를 가동하여 NOx 농도를 측정하였다. NOx 측정방식은 자동측정법-전기화학식으로 MK6000 장비로 측정하였다. 이산화염소수(0.6%)를 2.8 (L/m)를 일정한 투입과 아황산나트륨(15%)을 0.6~2.4 (L/m) 투입하고, 추가로 마이크로버블 장치를 가동하여 NOx 측정된 제거율은 이산화염소수(0.6%)를 2.8 (L/m) 일정한 투

입과 아황산나트륨(15%)을 0.6~2.4(L/m) 투입한 결과 NOx 제거율은 91%로 제거되었다.

Table 4. Experiment to Remove NOx by Connecting Microbubbles with the Injection of Oxidizing and Reducing Agents in the Waste Battery Process

이산화염소수2.8(L/m) 아황산나트륨(L/m) 마이크로버블장치	전단 NOx(ppm)	후단 NOx(ppm)	제거율 (%)
0.6	100	9	91
1.2	100	9	91
2.4	100	9	91

3.1.4. 산화제만 투입하여 SOx 제거 실험

산화제로 이산화염소수(0.6%) 0.6, 1.1, 1.7, 2.3, 2.8, 3.4 (L/m)을 투입하여 SOx 농도를 측정하였다. SOx 측정방식은 자동측정법-전기화학식으로 MK6000 장비로 측정하였다. 이산화염소수(0.6%)를 0.6~3.4 (L/m) 투입하여 SOx 측정된 제거율은 이산화염소수(0.6%)를 0.6~3.4 (L/m)한 결과 SOx 제거율은 80%~94%로 제거되었다.

Table 5. Experiment to Remove SOx by Adding Only Oxidizing Agent in Waste Battery Process

이산화염소수 (L/m)	전단 SOx(ppm)	후단 SOx(ppm)	제거율 (%)
0.6	500	40	80
1.1	500	35	93
1.7	500	35	93
2.3	500	35	93
2.8	500	30	94
3.4	500	30	94

3.1.5. 산화제 투입과 마이크로버블 연결하여 SOx 제거 실험

산화제로 이산화염소수(0.6%) 0.6, 1.1, 1.7, 2.3, 2.8, 3.4 (L/m)을 투입량은 동일하게 하였고 여기에 마이크로버블 장치를 가동하여 SOx 농도를 측정하였다. SOx 측정방식은 자동측정법-전기화학식으로 MK6000 장비로 측정하였다. 이산화염소수(0.6%)를 0.6~3.4 (L/m)를 일정하게 투입하고 추가로 마이크로버블 장치를

가동하여 SOx 측정된 제거율은 이산화염소수(0.6%)를 0.6~3.4 (L/m)한 결과 SOx 제거율은 97%~99%로 제거되었다.

Table 6. Experiment to Remove SOx by Connecting Oxidant Injection and Microbubble in Waste Battery Process

이산화염소수(L/m) + 마이크로버블장치	전단 SOx(ppm)	후단 SOx(ppm)	제거율 (%)
0.6	500	15	97
1.1	500	10	98
1.7	500	10	98
2.3	500	7	99
2.8	500	5	99
3.4	500	5	99

3.1.6. 산화제와 환원제 투입과 마이크로버블 연결하여 SOx 제거 실험

산화제로 이산화염소수(0.6%) 2.8 (L/m)을 투입량은 동일하게 하였고, 환원제로 아황산나트륨(15%) 0.6, 1.2, 2.4 (L/m)을 투입 여기에 마이크로버블 장치를 가동하여 SOx 농도를 측정하였다. SOx 측정방식은 자동측정법-전기화학식으로 MK6000 장비로 측정하였다. 이산화염소수(0.6%)를 2.8 (L/m)를 일정한 투입과 아황산나트륨(15%)을 0.6~2.4 (L/m) 투입하고, 추가로 마이크로버블 장치를 가동하여 SOx 측정된 제거율은 이산화염소수(0.6%)를 2.8 (L/m) 일정한 투입과 아황산나트륨(15%)을 0.6~2.4(L/m) 투입한 결과 SOx 제거율은 99%로 제거되었다.

Table 7. Experiment to Remove SOx by Connecting Microbubbles with the Injection of Oxidizing and Reducing Agents in the Waste Battery Process

이산화염소수2.8(L/m) 아황산나트륨(L/m) 마이크로버블장치	전단 SOx(ppm)	후단 SOx(ppm)	제거율 (%)
0.6	500	5	99
1.2	500	5	99
2.4	500	5	99

3.1.7. 산화제만 투입하여 납화합물 제거 실험
산화제로 이산화염소수(0.6%) 2.3, 2.8, 3.4 (L/m)

을 투입하여 납화합물 농도를 측정하였다. 납화합물 분석방식은 유도결합플라즈마/원자발광분광법으로 ICP-OES 장비로 측정하였다. 이산화염소수를 2.3~3.4 (L/m)투입하여 납화합물 분석한 제거율은 이산화염소수(0.6%)를 2.3~3.4 (L/m)한 결과 납화합물 제거율은 50%~60%로 제거되었다.

Table 8. Experiment to Remove Lead Compounds by Injecting Only Oxidizing Agents in Waste Battery Process

이산화염소수 (L/m)	전단 Pb(mg/Sm ³)	후단 Pb(mg/Sm ³)	제거율 (%)
2.3	0.1	0.050	50
2.8	0.1	0.045	55
3.4	0.1	0.040	60

3.1.8. 산화제 투입과 마이크로버블 연결하여 납화합물 제거 실험

산화제로 이산화염소수(0.6%) 2.3, 2.8, 3.4 (L/m)을 투입량은 동일하게 하였고 여기에 마이크로버블 장치를 가동하여 납화합물 농도를 측정하였다. 납화합물 분석방식은 유도결합플라즈마/원자발광분광법으로 ICP-OES 장비로 측정하였다. 이산화염소수(0.6%)를 2.3~3.4 (L/m)를 일정한 투입하고 추가로 마이크로버블 장치를 가동하여 납화합물 분석한 제거율은 이산화염소수(0.6%)를 2.3~3.4 (L/m)한 결과 납화합물 제거율은 50%~60%로 제거되었다.

Table 9. Experiment to Remove Lead Compounds by Connecting Oxidant Injection and Microbubble in Waste Battery Process

이산화염소수(L/m) + 마이크로버블장치	전단 Pb(mg/Sm ³)	후단 Pb(mg/Sm ³)	제거율 (%)
2.3	0.1	0.050	50
2.8	0.1	0.045	55
3.4	0.1	0.040	60

3.1.9. 산화제와 환원제 투입과 마이크로버블 연결하여 납화합물 제거 실험

산화제로 이산화염소수(0.6%) 2.8 (L/m)을 투입량은 동일하게 하였고 환원제로 아황산나트륨(15%) 0.6, 1.2, 2.4 (L/m)을 투입, 여기에 마이크로버블 장

치를 가동하여 납화합물 농도를 측정하였다. 납화합물 분석방식은 유도결합플라즈마/원자발광분광법으로 ICP-OES 장비로 측정하였다. 이산화염소수(0.6%)를 2.8 (L/m)를 일정하게 투입하고 아황산나트륨(15%) 0.6~2.4(L/m) 투입, 추가로 마이크로버블 장치를 가동하여 납화합물 분석한 제거율은 이산화염소수(0.6%)를 2.8 (L/m) 일정한 투입과 아황산나트륨(15%) 0.6~2.4 (L/m) 투입한 결과 납화합물 55%의 제거율을 확인하였다.

Table 10. Experiment to Remove Lead Compounds by Connecting Microbubbles with the Injection of Oxidants and Reducing Agents in the Waste Battery Process

이산화염소수2.8(L/m) 아황산나트륨(L/m) 마이크로버블장치	전단 Pb(mg/Sm ³)	후단 Pb(mg/Sm ³)	제거율 (%)
0.6	0.1	0.045	55
1.2	0.1	0.045	55
2.4	0.1	0.045	55

산화제만 투입하여 NOx, SOx, 납화합물을 제거한 경우보다 산화제와 마이크로버블 장치를 같이 사용한 경우가 NOx, SOx, 납화합물을 제거한 경우가 제거하는 저감효율이 높았다. NOx는 60%에서 95%로 무려 35%나 저감효율이 높았으며, SOx는 94%에서 99%로 저감효율이 높아진 것을 확인할 수 있었다. 중금속물질인 납화합물은 50%에서 60%로 저감효율이 높아지긴 하였으나 처리효율 향상된 것으로 보기에는 미미한 결론을 얻었다.

또한 추가적으로 산화제 및 환원제와 마이크로버블 장치를 같이 사용한 경우에는 산화제와 마이크로버블 장치를 같이 사용한 경우와 NOx, SOx, 납화합물의 제거효율은 거의 차이가 없었다.

4. 결론

본 연구는 NOx, SOx를 동시에 제거하고 대기중 중금속물질을 동시에 제거하고자 산화제와 환원제 및 마이크로버블 장치를 설치하여 경제적이고 친환경적인 방지시설을 연구하고자 다음과 같이 실험하

여 그 결과를 산출하였다. 이는 처리하기 어려운 NOx, SOx, 대기중 중금속물질을 사업장의 협소한 장소에서도 높은 저감효과를 얻을 수 있는 방지시설에 대해 실험하였다.

다음은 산화제와 환원제 및 마이크로버블 스크러버를 사용하여 NOx, SOx, 중금속을 동시에 제거하는 실험을 하였다.

- (1) 산화제만 사용하였을 경우 NOx는 60% 제거되었고, SOx는 94% 제거되었고, 납화합물은 20% 제거되었다. 산화제와 마이크로버블 장치로 사용하였을 경우 NOx는 95% 제거되었고, SOx는 99% 제거되었고, 납화합물은 50%~60% 제거되었다.
- (2) 산화제와 마이크로버블을 사용하였을 경우 NOx, SOx가 동시에 높은 제거율을 나타내었지만 납화합물은 60% 정도로 산화제만 사용하였을 경우와 제거효율이 크게 다르게 나타나지 않은 것으로 확인하였다.
- (3) 산화제와 환원제 및 마이크로버블을 사용하였을 경우 NOx, SOx가 동시에 높은 제거율을 나타내었다. 폐배터리 공정에서는 산화제와 마이크로버블만 사용했을 때와 NOx, SOx 제거효율이 비슷하였으나 실험장치를 통한 NOx, SOx 제거효율은 환원제를 추가 주입하였을 때가 좀 더 높은 처리효율을 나타냈다. 이유인즉, 폐배터리 공정에서는 기존시설 자체에 환원제 역할의 SOx 농도가 높기 때문에 환원제를 추가로 주입하지 않아도 높은 처리효율을 나타냈다.

따라서, 산화제와 환원제 및 마이크로버블을 동시에 사용할 경우 더 높은 NOx, SOx 제거효율을 나타낼 수 있었다.

본 연구는 기존에 SCR과 같이 고비용의 처리방식이 아닌 친환경적인 방법을 적용하여 저비용으로 NOx, SOx, 중금속을 제거하는 실험을 진행하였고, 산화제와 환원제 및 마이크로버블을 적절히 사용하면 경제적이고 효율적인 대기오염물질 처리가 가능하다는 것을 확인하였다.

References

1. [김재원, “Application of micro bubble cleaning for fouling control in hollow fiber ultrafiltration process: wastewater reuse application”, 성균관대학교 수자원전문대학원, 석사학위논문] Kim, J. W., “Application of micro bubble cleaning for fouling control in hollow fiber ultrafiltration process: wastewater reuse application”, Master's thesis at Sungkyunkwan University Graduate School of Water Resources, Korea, pp. 22~26. (2020).
2. [이기철, “Microbubble 부상분리 시스템을 이용한 하수처리수의 인 제거 특성”, 서울시립대학교 대학원 환경공학과, 박사학위논문] Lee, K. C., “Characteristics of Phosphorus Removal in Treated Sewage using Microbubble Flotation System”, Department of Environmental Engineering Graduate School The University of Seoul, Korea, pp. 26~33. (2011).
3. [최홍, “Study of development of self-sucked microbubble generator on venturi nozzle”, 인천대학교 대학원, 박사학위논문] Choi, H., “Study of development of self-sucked microbubble generator on venturi nozzle”, Incheon National University Department of Mechanical Engineering, Korea, pp. 44~45. (2020).
4. [백승현, “Sub-micron ozone bubble에 의한 용존 오존농도 및 산화효율 분석”, 서울대학교 대학원 건설환경공학부, 석사학위논문] Baek, S. H., “Analysis of Dissolved Ozone Concentration and Oxidation Efficiency by Sub-micron Ozone Bubble”, Graduate School of Seoul National University Department of Construction and Environmental Engineering, Korea, pp. 9~19. (2014).
5. [박광오, “군 사격장 구리(Cu) 오염토양의 세척 효율에 관한 연구”, 경북대학교 산업대학원 산업공학과 환경공학, 석사학위논문] Park, K. O., “A Study on Soil Washing Efficiency of Copper(Cu) Contaminated Soil in Military Rifle Range site”, Department of Industrial Engineering, Environmental Engineering Major Graduate School of Industry, Kyungpook National University Taegu, Korea, pp. 23~29. (2013).
6. [김동찬, “나노버블과 필터를 이용한 중금속 오염지반의 정화기법”, 중앙대학교 대학원 토지공학과, 박사학위논문] Kim, D. C., “The remediation techniques on heavy metal contaminated ground using nano bubble and filter”, Major in Geotechnical Engineering, Department of Civil Engineering The Graduate School, Chung-ang University, Korea, pp. 96~112. (2021).
7. [권봉현, “난류 파이프 유동에서의 마이크로 버블 부착을 이용한 마찰 저항 감소에 대한 연구”, 부산대학교 대학원 기계공학부, 박사학위논문] Kwon, B. H., “Study on Drag Reduction in a Pipe Flow by Using Attached Microbubble Array”, School of Mechanical Engineering The Graduate School Pusan National University, Korea, pp. 14~15, 45~49. (2014).
8. [이기형, “마이크로나노기포 오존산화 시스템을 이용한 염색폐수처리에 관한 연구”, 동아대학교 대학원 환경공학과, 박사학위논문] Lee, K. H., “A Study on the Textile Wastewater Treatment Using Micro-nano Bubbles Ozonation System”, Dept. of Environmental Engineering Graduate School, Dong-A University Busan, Korea, pp. 3~14. (2009).
9. [장나영, “마이크로나노버블 산세척시스템을 이용한 중금속 오염토양 중 Zn 및 Ni 처리에 관한 연구”, 동아대학교 대학원 환경공학과, 석사학위논문] Jang, N. Y., “A Study on the Treatment of Zn, Ni Contaminated Soils with Micro-nano Bubbles Acid Washing System”, Dept. of Environmental Engineering Graduate School of Dong-A University Busan, Korea, pp. 58~60. (2010).
10. [오재진, “마이크로버블 오존에 의한 슬러지 감량화의 최적조건에 관한 연구”, 영남대학교 환경보건대학원 환경공학, 석사학위논문] Oh, J. J., “A Study on operational strategies for sludge reduce by microbubble ozone”, Department of Environmental Engineering Graduate School of Environmental & Public Health Studies Yeungnam University, Korea,

- pp. 5~7. (2007).
11. [정재익, “마이크로 버블 장치를 이용한 환경오염 물질 제거 특성 평가”, 부산가톨릭대학교 대학원 방사선학과, 박사학위논문] Jung, J. O., “Removal properties of environmental pollutants with dip injection wet scrubber”, Dept. of Radiological Science, Graduate School, Catholic University of Pusan, Korea, pp. 2~11, 15~23. (2022).
 12. [임지영, 김현식, 박대석, 조영근, 송승준, 박수영, 김진한, “마이크로버블 공급에 의한 폭기조내 교반과 용존산소 분포 특성”, 인천대학교 건설환경공학과] Lim, J. Y., Kim, H. S., Park, D. S., Cho, Y. H., Song, S. J., Park, S. Y. and Kim, J. H., “Characteristic of Mixing and DO Concentration Distribution in Aeration Tank by Microbubble Supply”, Journal of the Korea Academia-Industrial Cooperation Society, 17(5), pp. 251~259. (2016).
 13. [구경환, “마이크로버블을 이용한 하수처리공정 개선연구”, 호서대학교 벤처대학원 융합공학과, 박사학위논문] Ku, K. H., “Improvement of Sewage Treatment Process using Microbubbles”, Graduate School of Venture, Hoseo University, Korea, pp. 22~25. (2023).
 14. [임윤규, “미세 기포 발생 노즐의 공기 유입구 각도에 따른 미세 기포 분포율 연구”, 한국산업기술대학교 지식기반기술·에너지대학원, 박사학위논문] Lim, Y. G., “The Study on Distribution of Micro-bubble According to the Direction of Air Inlets of Micro-bubble Generator”, Graduate School of Knowledge-based Technology & Energy Korea Polytechnic University, Korea, pp. 13~17. (2020).
 15. [정계주, “미세기포 액막화 시스템에서 오존을 이용한 슬러지 감량화 및 부상에 의한 인 제거에 관한 연구”, 영남대학교 대학원 환경공학, 박사학위논문] Jung, K. J., “A Study on Sludge Reduction by Microbubble-Ozone Liquid Film system and Phosphorus Removal by Flotation”, Department of Environmental Engineering Graduate School Yeungnam University, Korea, pp. 50~82. (2011).
 16. [김완수, “미세기포와 수용액상 ClO_2 를 이용한 NH_3 와 H_2S 의 흡수 특성”, 서울시립대학교 대학원 환경공학과, 박사학위논문] Kim, W. S., “Absorption characteristics of NH_3 and H_2S in a micro bubble scrubber using ClO_2 aqueous solution”, Department of Environmental Engineering Graduate School The University of Seoul, Korea, pp. 31~38. (2021).
 17. [송동훈, “습식 산화·환원법을 이용한 NO_x 및 SO_x 의 동시제거”, 부산대학교 대학원 화학공학·고분자공학과, 석사학위논문] Song, D. H., “Simultaneous Removal of SO_x and NO_x using Wet Oxidation-Reduction Method”, Department of Polymer Science and Chemical Engineering The Graduate School Pusan National University, Korea, pp. 10~36. (2022).
 18. [고시온, “오존마이크로버블화에 의한 Biosphenol-A 함유 폐수의 고도산화처리(AOP)”, 호서대학교 벤처전문대학원 융합공학과, 박사학위논문] Go, S. O., “Study on AOP Treatment of Wastewater Containing BPA by Ozone Microbubble”, Department of Convergence Technology, Graduate School of Venture, Hoseo University, Korea, pp. 21~31. (2017).
 19. [박정규, “초미세기포-오존산화공정을 이용한 염색폐수 처리수의 재이용에 관한연구”, 서울시립대학교 도시과학대학원 환경공학과, 석사학위논문] Park, J. G., “Reclamation of Dyeing Wastewater Effluent using Micro-Nano Bubbles-Ozonation System”, Department of Environmental Engineering Graduate School The University of Seoul, Korea, pp. 32~36. (2009).
 20. [대구지방환경관리청, “대기오염방지시설 설계실무편람”] Daegu Regional Environmental Management Office, “Practical Manual for Air Pollution Prevention Facility Design”. (2019).
 21. [우종수, “환경·산업 환기기술”, 성문기술] Woo, J. S., “Environmental and Industrial Ventilation Technology”, Sungmun Technology. (1994).
 22. [지민규, 윤현식, 지은도, 이우람, 박영태, 양종석, 전병훈, 심연식, 강만희, 최재영, “산성광산배수의 발생저감을 위한 황철석 표면의 피막형성 기술개발”, 한국지하수토양환경학회지] Ji, M. K., Yoon, H. S., Ji, E. H., Lee, W. R., Park, Y.

- T., Yang, J. S., Jeon, B. H., Shim, Y. S., Kang, M. H. and Choi, J. Y., "Development of Control Technology for Acid Mine Drainage by Coating on the Surface of Pyrite using Chemicals", Natural Products Center, KIST-Gangneung, Department of Environmental Engineering, Yonsei University Mine Reclamation Corporation, Korea, pp. 46~52. (2010).
23. [최진식, 김재강, 박병현, 이주열, "선박 배가스내 SOx/NOx 처리용 습식 스크러버에 대한 연구", 경희대학교 환경응용과학과 (주)에니텍 기술연구소] Choi, J. S., Kim, J. G., Park, B. H. and Lee, J. Y., "Study on Wet Scrubber for SOx/NOx Treatment in Ship Flue Gas", J. of Korean Oil Chemists' Soc., 34(1), pp. 183~188. (2017).
24. [최승원, 장윤득, 김영훈, 김정진, "산화제 NaOCl와 H₂O₂를 이용한 광산배수 정화에 관한 연구", 안동대학교 지구환경과학과 경북대학교 지질학과 안동대학교 환경공학과, 자연환경지질학회지] Choi, S. W., Jang, Y. D., Kim, Y. H. and Kim, J. J., "Studies on Purification of Mine Drainage with NaOCl and H₂O₂", Econ. Environ. Geol., 43(1), pp. 21~31. (2010).
25. [권태욱, "Advanced Oxidation Process for Treatment of Non-biodegradable Waste", 순천대학교 대학원 화학공학과, 박사학위논문] Kwon, T. O., "Advanced Oxidation Process for Treatment of Non-biodegradable Waste", Department of Chemical Engineering The Graduate School Suncheon National University, Korea, pp. 13~16. (2009).
26. [박현성, "광산배수 특성에 따른 자연정화 적용 및 유지관리에 관한 현장연구", 전남대학교 대학원 지구시스템공학과, 박사학위논문] Park, H. S., "Field Application and Maintenance of the Passive Treatment System depending on Chemical Characteristics of Mine Water", Department of Geosystem Engineering Graduate School of Chonnam National University, Korea, pp. 2~16. (2011).
27. [김미숙, "광산배수 정화시설의 처리특성별 수계 영향 비교", 인하대학교 공학대학원 환경공학과, 석사학위논문] Kim, M. S., "The characteristics of treatment facilities in the mine drainage and its influences on water system", Department of Environmental Engineering at Inha University Graduate School, Korea, pp. 5~8. (2009).
28. [날코코리아, "지정폐기물 사업장의 용해로 DeNOx 개선 보고서"] Nalco-Korea, "Report on Improvement of Furnace DeNOx at Designated Waste Plant". (2023).