

마이크로버블을 이용한 페로 몰리브덴 공정 배출 SOx 처리

정형진* · 정재억** · 정용준****

*부산가톨릭대학교 사회안전시스템학과/(주)한국이엔지

** (주)한국이엔지

***부산가톨릭대학교 소방방재학과

Exhaust SOx Treatment of Ferro-molybdenum from Iron and Steel Manufacture with Micro-bubble System

Hyung-Jin Jung* · Jae-Ouk Jung** · Yong-Jun Jung****

*Social safety system engineering, Catholic University of Pusan//**Hankoog eng.

Hankoog eng., *Department of Fire&Disaster Prevention, Catholic University of Pusan

(Received : 20 February 2025, Revised : 11 March 2025, Accepted : 11 March 2025)

요약

페로몰리(FeMo) 제조 공정에서 발생하는 대기오염 유발물질을 대상으로 미세기포가 발생하는 DIWS 장치를 이용하여 제거 효율을 평가하였다. DIWS장치의 벤츄리와 아토마이저 위치 조절에 따라 반응조내 스케일 형성 억제와 탈황 효율에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 3개의 DIWS장치를 연속적으로 설치하여 20,000ppm의 SOx를 처리할 경우 단계적으로 90%이상 제거되어 최종 제거율은 99.9%, 배출 농도는 7ppm으로 나타났다. 단위공정별 pH는 4.0~6.0 범위였고, CaCO₃ 단독으로는 급속하게 용액의 pH를 증가시키기 어려웠고, MgSO₄를 사용한 결과 pH 조절이 원활한 것으로 관찰되었으며, 단위 공정용액의 pH를 적절하게 유지해야지 SO₂의 제거 효율을 일정하게 유지할 수 있었다. 연간 약 16,000톤의 페로몰리를 생산하는 실제 처리장을 대상으로 85% 가동율을 고려할 경우, SOx 제거율 95%, NOx 제거율 50%, 분진 제거율 99%를 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

핵심용어 : 아토마이저, DIWS, 환경오염물질, 벤츄리

Abstract

Three sequentially installed DIWS system was employed to remove the exhaust of ferro-molybdenum from iron and steel industry. Depending on the adjustment of atomizer and collision sheets, the formation of scale was prohibited and the removal efficiency of SOx pollutants was influenced. SOx pollutants were gradually removed almost 90% by stages. When 20,000ppm of SOx was introduced into the system, the effluent was 7,000ppm and the removal was 65%. In stages, on the contrary, the effluent was decreased to just 10% and reached to 7% of SOx, where the total removal efficiency was 99.9%. When the pH was kept in the range of 4.0 to 6.0, SO₂ was stably removed with the addition of MgSO₄ chemical.

Key words : Atomizer, DIWS, Environmental Pollutants, Ventury

*To whom correspondence should be addressed.

Department of Fire and Disaster Prevention, Catholic University of Pusan

E-mail : yjjung@cup.ac.kr

• Hyung-Jin Jung Social safety system engineering, Catholic University of Pusan(jinnie82@naver.com)

• Jae-Ouk Jung Hankoog eng.,/Chief Executive Officer(kimjungp@naver.com)

• Yong-Jun Jung Department of Fire and Disaster Prevention, Catholic University of Pusan/Professor(yjjung@cup.ac.kr)



This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

우리나라는 1960년대 이후 고도 경제성장과 인구 증가 등으로 심각한 대기오염 문제에 직면하게 됨에 따라 환경정책기본법, 대기환경보전법, 수도권대기환경개선에 관한 특별법 등을 제정하고, 대도시 고체연료 사용금지, 고유황유 사용 제한 등 연료정책과 디젤 차량의 DPF 장착 등 다양한 이동오염원 정책 등으로 대기질이 개선되었으나, 수도권과 공단지역의 오염도는 여전히 높은 상태이고, 선진국 평균에 비해 높은 것으로 나타나 지속적인 관리가 필요한 것으로 보고되고 있다(Kim et al., 2013).

국내 1차 철강 제조업은 철강석과 석탄 등의 원료를 이용하여 매년 막대한 양의 철강을 생산하고 있다. 특히 몰리브덴은 자연계에서는 유리된 상태로 존재하지 않는 희귀한 원소로서 철강의 열간 크리프 특성을 개선하고 뜨임 취성을 방지하며 강의 내식성을 증대시키는 역할을 수행하기 때문에 내열강의 제조나 합금원소로서 내식강 제조에 필수 원소이다(Choi and Kim, 2011). 하지만, 제철소는 연·원료 이송, 소결, 코크스, 고로, 제강, 압연 등 다양한 생산 공정으로 구성되어 있으므로 미세먼지 원인물질의 배출개소 또한 다양하고 배출량도 다른 산업들과 비교 시 상대적으로 높은 편이다.

현장에서는 몰리브덴 정광 배소시설을 구비한 일괄 생산 체제를 바탕으로 기존 전량 수입에 의존하던 몰리브덴 제품을 안정된 자원으로 확보하는 새로운 기술들을 시도하고 있으나, 공정의 특성상 다양한 형태의 환경오염물질을 배출하고 있기 때문에 오염방지와 환경기준 준수를 위해 환경기초시설이 요구되는 상황이다.

중유를 연료로 사용하는 대기오염방지시설로는 전기집진기와 탈황설비를 운영한 사례(Jeon and Lee, 2015)가 있고, 2차 분진 발생 공정, 제철소, 대량의 석탄 및 연료유를 연소하는 대형 발전 시설과 산업단지 등에 적합한 제어 기술(Park and Jo, 2013)도 소개되어 있으며, 기체 상태로 존재하는 냄새와 아황산가스와

같은 대기환경오염물질을 제거하기 위한 다양한 융합 기술들이 도입되었지만(Yoo and Lee, 2002), 현재까지 경제성과 효율성 측면을 고려할 때 만족할 만한 기술이 부족한 실정이다.

최근에 개발된 DIWS(Dip Injection Wet Scrubber) 시스템은 수중에서 미세 기포를 생성시키도록 고안된 장치로서 오염 물질과의 반응을 통해 정화된 공기와 오염물질이 분리·배출되는 원리를 이용하기 때문에 수질오염물질 뿐만 아니라 대기오염물질 처리에도 다양하게 응용되고 있다(Jung and Jung¹, 2020; Jung and Jung², 2021). 장치에서 생성된 미세기포는 하이드로실 프리라디칼을 발생함에 따라 산화력, 살균력과 오염물질의 분해 능력이 탁월하다고 알려져 있다(Parmar and Majumder, 2013).

이에 따라, 본 연구에서는 국내 최초로 배소로와 최첨단 탈황, 폐수 환경설비를 갖추고 스테인레스강, 특수강, 반도체칩 등 제조에 활용되는 비철 금속 광물인 몰리브덴 광석 가공을 통해 페로 몰리브덴 등을 대량으로 생산하는 실제 처리장을 대상으로 몰리브덴 제조공정의 운송과 탈거장 설비에서 다량으로 발생하는 환경오염물질을 처리하기 위해 도입된 DIWS 시스템의 운전 특성을 평가하였다.

2. 연구방법

2.1 공정 개요

페로 몰리브덴(Ferro-Molybdenum)은 강철 및 합금 제조 과정에서 중요한 요소로 강도, 경도 및 부식 저항성을 증가시키지만, 원자재 가격과 합금강의 제조를 위한 부자재 가격의 상승, 특히 Mo 함유 합금강의 제조에 이용되는 Fe-Mo의 가격상승 폭이 매우 높기 때문에, 합금강의 제조원가 절감을 위하여 저가로 Fe-Mo를 제조할 수 있는 새로운 공정 확립이 요구된다.

기존의 Fe-Mo의 제조공정은 Fig. 1과 같이 몰리브데나이트(MoS_2)를 배소(roasting) 및 침출(leaching) 공정을 거쳐 MoO_3 로 만든 후에, MoO_3 를 적철광(Fe_2O_3)과 혼합하여 환원제인 Al, Si를

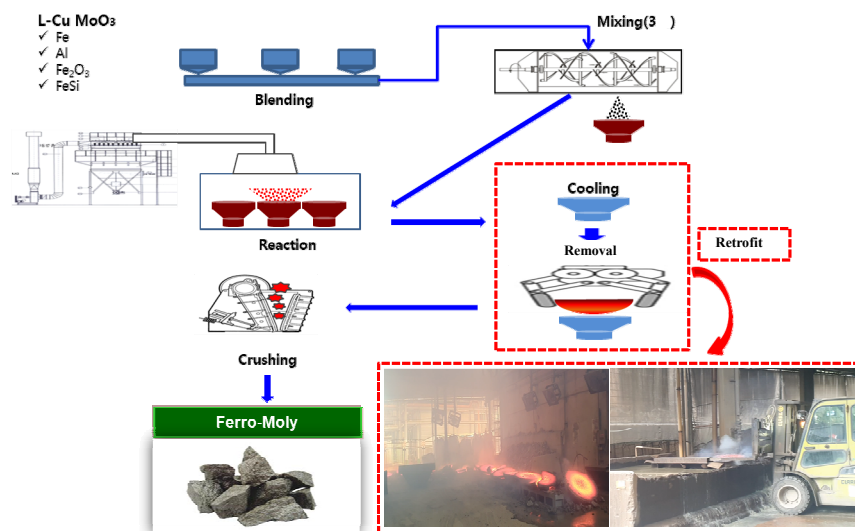
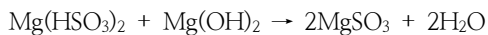
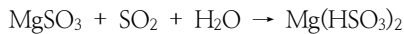
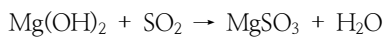


Fig. 1. Ferro-molybdenum process.

이용하여 테르밋 반응에 의해 Fe-Mo를 제조한다. 이러한 방법은 제조공정이 복잡하고, 기타 첨가제 및 환원제의 가격이 높기 때문에 제조원가 상승의 원인이 되며, 특히 환원제인 Al, Si 등의 가격이 매우 높은 단점이 있다. 뿐만 아니라 출발물질인 MoS_2 를 비롯한 Fe_2O_3 , 환원제, 석회석 등 여러 가지 혼합물이 동시에 용융되어 반응하기 때문에 일부 편석구조(segregated structure)를 가지며 반응 이후 파쇄 및 알맞은 크기로 절단 및 제조하기가 매우 어려운 단점이 있다. 기존의 페로 몰리브덴의 제조 공정은 1차공정으로 몰리브테나이트(MoS_2)을 MoO_3 로 배소(roasting) 및 리칭(leaching) 공정을 거쳐 고순도 MoO_3 를 제조한다. 2차공정으로 MoO_3 를 출발 물질로 하여 첨가제인 적철광(Fe_2O_3), 석회석, 실리콘 등을 첨가하여 환원제인 Aluminum이나 Silicon을 이용한 테르밋 반응에 의해 페로 몰리브덴을 제조한다(Yoon and Kim, 2013).

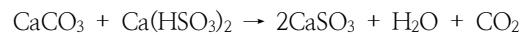
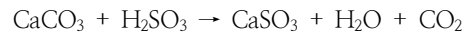
스테인리스강, 특수강 등 국내외 철강산업의 핵심 원료로 사용되는 Molybdenum은 규소 및 알루미늄 환원반응을 이용하여 몰리옥사이드를 Metal화 하여 페로 몰리브덴을 생산하고 있는데, 이동성이 용이한 Vat을 이용하여 신속하게 FeMo 제품을 대량 생산하는 배치식 테르밋 반응(Thermit Reaction)을 수행하고 있기 때문이다.

pH 5.5~6.0과 온도 50~60°C가 유지되는 조건에서 수산화마그네슘을 사용한 탈황 반응식은 다음과 같다.



pH 5.5~6.0과 온도 50~60°C가 유지되는 조건에서 탄산칼슘을

사용한 탈황 반응식은 다음과 같다.



2.2 연구 시설

본 연구의 대상 시설에는 Fig. 1에 설명한 바와 같이 페로몰리 공정에 적용된 대기오염저감 시설로집진기만 반응장, 파쇄장 및 믹서기에 설치되어 있고, 탈거장에는 별도의 시설이 없는 상황이다.

FeMo를 생산하는 공정 중 용해반응 완료 후 Vat에서 FeMo BUCK을 탈착하는 탈거장의 경우 비산먼지와 Fume gas가 대량 발생하여 대기환경을 오염시키고 있으므로 냉각 및 탈거 작업시 발생하는 비산먼지와 Fume 집진뿐만 아니라, 작업장내 환경 개선을 위해 여러 몰리브덴 가공 공정 특성상 발생하는 대기 환경오염을 방지하기 위한 사이클론, 전기집진기 및 다양한 방지 시설을 Fig. 2와 같이 구성하여 가동할 필요가 있다.

본 연구는 대기배출기준을 만족시키기 위하여 제강산업의 FeMo공정에서 발생하는 대기오염물질인 SO_x , No_x , 먼지 및 Fume gas를 처리하도록 설치한 DIWS장치의 성능을 평가하였다.

본체는 3.2W×4.5L×5H, Atonizer와 Ventury는 270m³/min으로 운전되도록 DIWS시스템을 구성하였고, 송풍기는 2,000m³/min으로 가동하였다. 고온의 향습·함진 유해 환경오염물질을 송풍기의 흡입 압력을 활용하여 수중으로 유도하고, 수중에서 고온 함진 유해 환경오염물질을 특수 설계된 세립분산 장치를 통해 60m/sec 이상 고속으로 분사하여 오염된 기체를 방해판과 강제로 직각 충돌시켜 수중에서 세립·분산되도록 하여 일정한 방향으로 선회류를 형성시키면서 배출하는 방식으로 운전하였다.

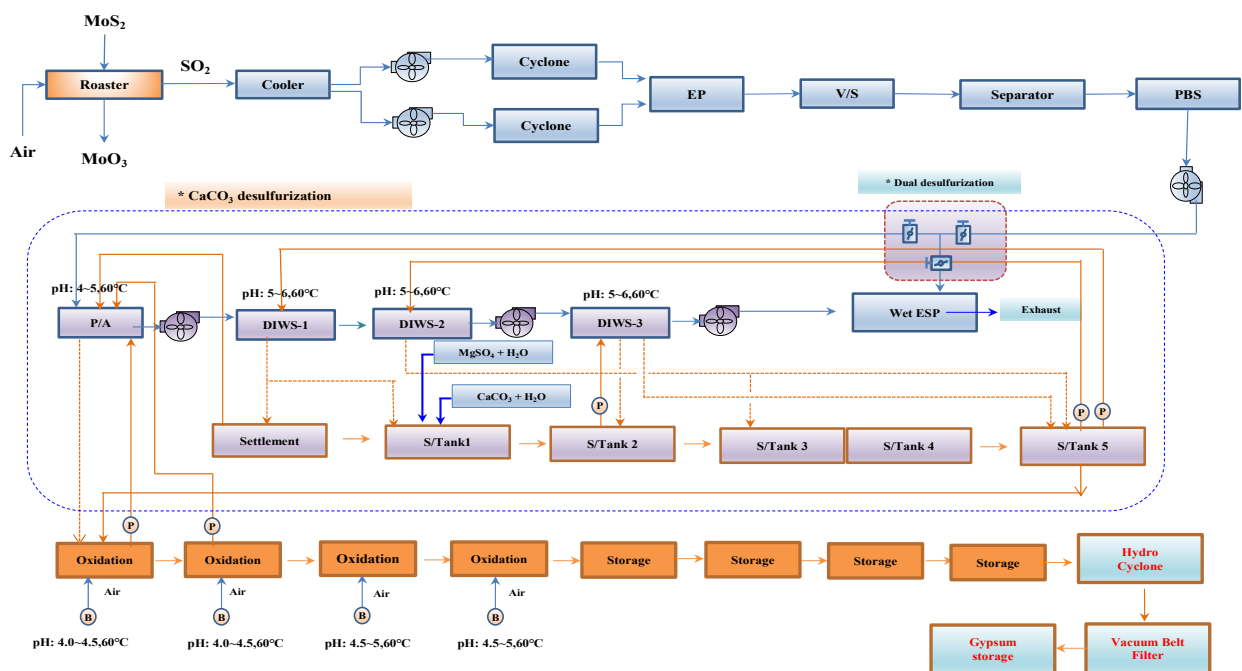


Fig. 2. Schematic diagram of exhaust gas(Desulfurization with CaCO_3) treatment process.

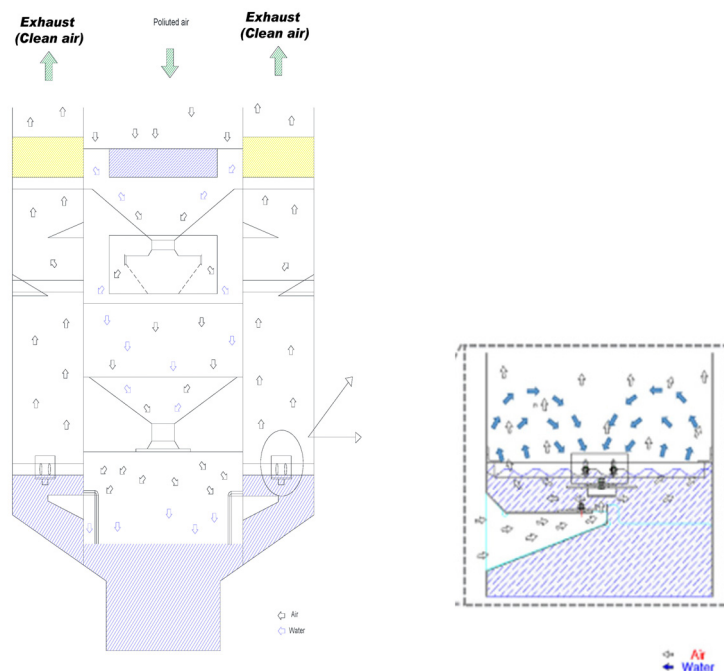


Fig. 3. Schematic diagram of DIWS.

Table 1. Operating condition for main treatment process

Process	Input SOx (ppm)	Temp. (°C)	pH		Neutralizer (CaCO ₃)	pH control (MgSO ₄)
			Standard	Actual		
P/Atomizer	20,000	60	4~5	4.3	—	—
DIWS	20,000	60	5~6	5~5.3	—	—
Sub Tank	—	—	5~6	5.3~5.5	CaCO ₃	MgSO ₄
Oxidation tank	—	—	4.5~5	4.3	—	—

2.3 DIWS 시설

Fig. 3은 약 60°C의 항습/함진 대기오염 유발 기체를 송풍기의 흡입 압력을 활용하여 물속으로 유도한 후, 물속에서 고온 함진 유해 기체를 특수 설계된 세립분산 장치를 통하여 60m/sec 이상의 고속으로 분사함으로써 유해 오염물질을 포함한 기체를 방해판과 강제로 직각 충돌시켜 수중에서 세립 분산되도록 하여 일정한 방향으로 유영 후 배출시키는 DIWS 처리 방식을 도식화 한 것이다. 수중에 세립 분산된 미세 공기 방울은 물속을 일정 시간 동안 회전하며 유영하게 되고 이때 기체와 액체의 접촉 효율이 상승하면서 집진효율이 항상됨에 따라 분진과 유해 물질은 물에 흡수되도록 설계하였다.

Table 1은 개별 주요 단위 공정별 SOx 농도, 온도, pH, 중화제 사용 및 pH 조절제를 구분하여 정리하였다.

3. 연구 결과

3.1 DIWS장치 내 노즐 변경

Fig 4에 벤츨리와 아토마이저 위치 조절에 의한 마이크로 버블의 최적 발생 상황을 관찰하였다.

1차와 2차 운전에서는 벤츨리와 아토마이저 위치 조절에 의한 탈황 효율 향상을 검토하였다. 감압 조건에서 하부 슬러리의 over flow를 통한 배출 흐름을 유도하였으나, 벤츨리에서 떨어지는 슬러리중 일부 미스트가 노즐 입구를 막고, 하부 슬러리에 농축 현상이 발생하여 스케일 현상이 발생하는 문제점이 노출되었다.

3차 운전에서는 아토마이저 단독에 의한 탈황을 검토하였다. 벤츨리 제거를 통한 아토마이저 노즐로의 미스트 유입 방지와 슬러리의 상부 투입 하부 배출 흐름을 유도하였으나, 하부 슬러리 농축 현상이 해결되지 않았고, 아토마이저 좌우 불균일로 인한 스케일 현상이 유지되었다.

4차와 5차 운전에서는 아토마이저의 좌우대칭을 통해 정체에 의한 스케일을 억제하였고, 아토마이저 재질을 Ti로 변경함에 따라 하부 슬러리의 적체를 원천적으로 제거하였다.

3.2 DIWS 장치별 SOx 처리

연소공정 이후 배가스내 함유된 SOx를 제거하는 기술로는 습식법과 건식법으로 분류하고 있다. 습식법은 흡수제를 물에 용해시키거나 슬러리상으로 배가스와 접촉하는 방식으로 탈황효율은 높지만 배가스의 온도가 저하되는 단점을 가지고 있으며, 흡수제로는 석회의 현탁액, 암모니아 수용액, 아황산 칼륨

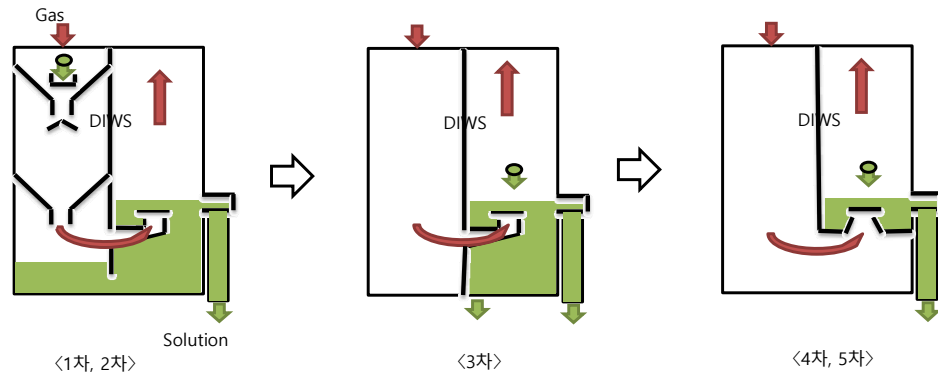


Fig. 4. Schematic diagram of exhaust gas treatment with the adjustment of atomizer.

수용액 등이 대표적으로 대략 95%의 제거율을 나타내는 반면, 건식법은 폭넓은 온도 범위에서 물리적 또는 화학적 흡착을 통해 배가스내 SOx를 제거할 수 있다.

Fig. 5에 3회에 걸쳐 평가한 3단의 DIWS 처리 공정별 SOx의 유입과 유출 농도 및 제거율을 표시하였다. 20,000ppm의 SOx가 유입되어 pre atomizer를 통과하면 65~70%가 제거되었고, DIWS 공정을 연속하여 단계별로 통과시킬 경우 각각 90~93%가 제거되어 최종 SOx의 농도는 2.1~7.0ppm으로 나타나 99.9%이상의 제거율을 보였다.

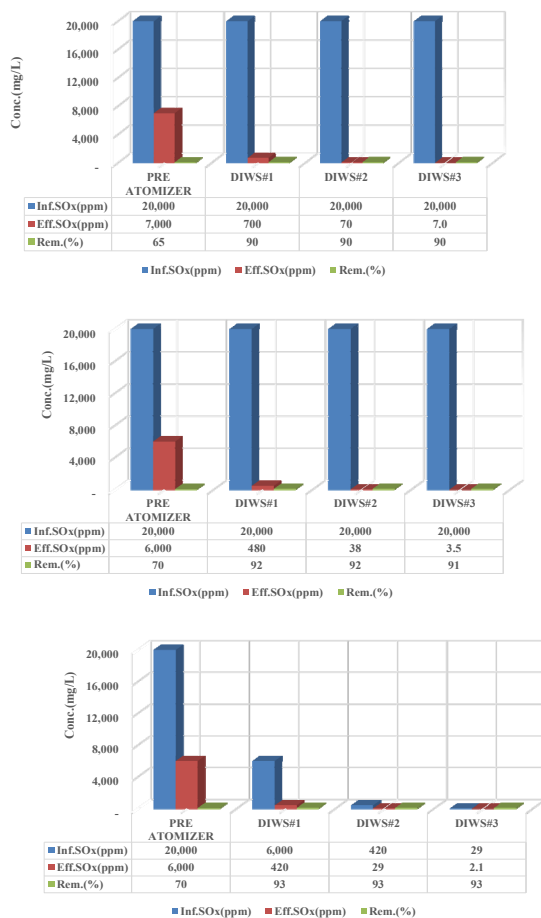


Fig. 5. Treatment results of SO₂ gas with stage.

화합물의 경우 배출 농도가 거의 검출되지 않았는데, 이는 600℃의 고온으로 가열함에 따라 원료 중의 질소성분은 없고, 공기중의 질소는 고온에서 열분해가 되지 않았기 때문으로 판단된다.

대기환경오염물질은 가스류와 분진류로 구분되는 기체 상태의 물질로 제거를 위해 다양한 방법을 시도하고 있지만, 현재까지는 완전한 기술이 없는 상황이다.

화학적 방법인 약액을 사용하는 산화와 중화 방식이 많이 사용되는 상황으로 반응 효율을 향상시키는 기술이 필요함에 따라 반응 농도, 기액접촉 면적 확대 등의 일반적인 조건을 고려하여 효율을 높이는 기술이 필요하며, 기액접촉 면적을 확대하기 위하여 기상 분산 방법인 마이크로버블 기술을 개발하여 제거 효율을 향상시켰다.

마이크로버블은 나노 크기의 버블 형태로 축소 전환되어 소멸하면서 하이드로옥실 프리라디칼($\cdot\text{OH}$)을 발생하는데, 이는 살균력과 화학물질 분해 능력이 뛰어나므로 대기오염 방지시설 및 수질개선 및 정화 기술 등 많은 화학반응에 응용되고 있으며, 대기오염 방지시설의 경우 이러한 기전을 활용하여 약품 사용량을 감소할 수 있는 것이 다양한 연구에서 발표되었다.

3.3 공정 단계별 pH 변화

Fig. 6에 각 단위공정별 3차에 걸친 운전에서 관찰된 pH 변화를 표시하였다. 1차 실험에서는 pH가 4.3~5.5, 2차 실험에서는 4.3~5.8, 3차 실험에서는 4.3~5.8이었고, 평균 pH는 각각 4.9, 5.0 및 5.1이었다.

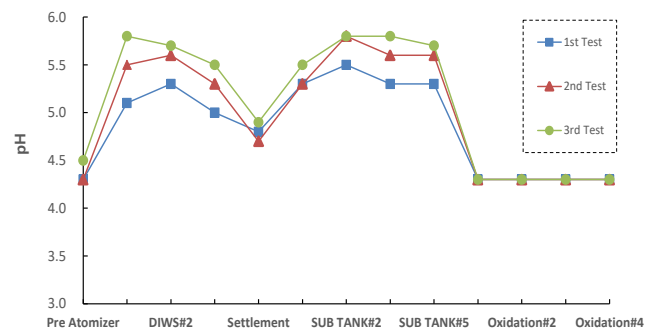


Fig. 6. pH profiles with different removal unit process.

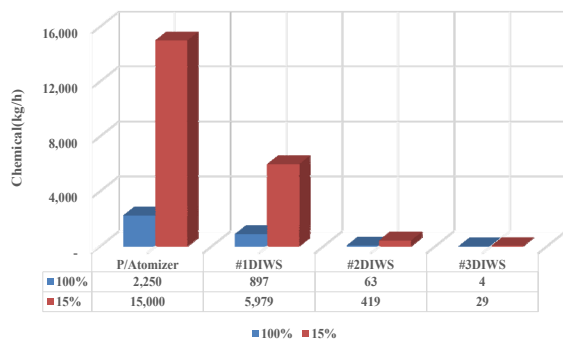


Fig. 7. Material balance of chemicals by each stages.

CaCO₃ 단독으로는 급속하게 용액의 pH를 증가시키기 어려웠고, 농도를 15~30% 상향 조절하였지만 반응성이 느려서 신속한 pH조절이 불가능함에 따라 MgSO₄를 사용한 결과 pH 조절이 원활한 것으로 관찰되었다.

단위 공정용액의 pH를 적절하게 유지해야지 SO₂의 제거 효율을 일정하게 유지할 수 있었다.

Fig. 7에 CaCO₃ 15%와 100% 사용에 따른 각 DIWS 단위 공정별 약품 소요량을 표시하였다. 100%의 CaCO₃을 사용할 경우 P/Atomizer에서 #3 DIWS 반응조로 진행함에 따라 2,250 kg/h에서 4 kg/h로 감소하였으나, 15%의 CaCO₃을 사용할 경우에는 약품 사용량이 전체 적으로 감소하였으나, 전체 단위 공정별로 약 7배 증가하는 것으로 나타났다.

4. 결 론

페로몰리(FeMo) 제조 공정의 운송과 탈거장 설비에서 발생하는 다량의 대기오염 유발물질을 대상으로 미세기포가 발생하는 DIWS 장치를 이용하여 처리한 평가 결과는 다음과 같다.

- 1) DIWS장치의 벤츄리와 아토마이저 위치 조절에 따라 반응 조내 스케일 형성 억제와 탈황 효율에 영향을 미치는 것으로 나타났다.
- 2) 3개의 DIWS장치를 연속적으로 설치하여 20,000ppm의 SOx를 처리할 경우 단계적으로 90%이상 제거되어 최종 제거율은 99.9%, 배출 농도는 7ppm으로 나타났다.
- 3) 단위공정별 pH는 4.0~6.0 범위였고, CaCO₃ 단독으로는 급속하게 용액의 pH를 증가시키기 어려웠고, MgSO₄를 사용한 결과 pH 조절이 원활한 것으로 관찰되었으며, 단위 공정용액의 pH를 적절하게 유지해야지 SO₂의 제거 효율을 일정하게 유지할 수 있었다.
- 4) 연간 약 16,000톤의 페로몰리를 생산하는 실제 처리장을

대상으로 85% 가동율을 고려할 경우, SOx 제거율 95%, NOx 제거율 50%, 분진 제거율 99%를 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

- 5) 마이크로버블 기반의 실증 DIWS 장치는 페로몰리(FeMo) 제조 공정 현장에서 발생하는 대기오염 유발물질 중 SOx 제거 효율이 99.9% 이상을 나타내어 효율적인 방지기술로 평가되었다.

감사의 글

이 논문은 2024년도 부산가톨릭대학교 교내연구과제비에 의하여 연구되었습니다.

References

- Choi, YY, Kim, SB (2011). Method for preparing ferro molybdenum from molybdenite. Korea patent. 10-1029368
- Jeon, BG, Lee, SH (2015). A impact analysis of air quality by air pollution control facilities improvement on point source pollution. *J.Kor.Aca.Ind.*, 16(4), 2876-2882. [DOI <http://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2015.16.4.2876>]
- Jung, JO, Jung, YJ(2020)¹. Treatment of exhaust pollutants from a lime kiln of paper-mill with micro-bubble system. *J. of Env. Sci. Int.*, 29(11), 1025-1032. [DOI <http://doi.org/10.5322/JESI.2020.29.11.1025>]
- Jung, JO, Jung, YJ(2021)². Biogas treatment from wastewater treatment plant by micro-bubble generation system with neutralization chemicals. *J. Wet. Res.*, 23(1), 54-59. [DOI <http://doi.org/10.17663/JWR.2021.23.1.54>]
- Kim, DK, Park, SK, Jeon, EC (2013). Current status and research trend of the green technology for atmospheric environment. *J.KOSAE*, 29(5), 574-580. [DOI: <http://dx.doi.org/10.5572/KOSAE.2013.29.5.574>]
- Parmar, R, Majumder, SK (2013) Microbubble generation and microbubble-aided transport process intensification -A state of the art report, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 64, 79-97. [DOI <https://doi.org/10.1016/j.cep.2012.12.002>]
- Yoon, JS, Kim, BI (2013). A method for manufacturing process of ferromolybdenum. Korea patent. 10-1362240
- Yoo, KS, Lee JS (2002). Characteristics of SO₂ removal reaction by NH₃ gas in an electrostatic precipitator. *J.KSEE*, 24(6), 1125-1131.