

질소산화물(NOx) 제어 기술

코오롱건설(주) 환경영업기술팀 이 용 현 기술사/부장

- 연세대학교 대학원 - 공학석사(화학공학과)
- 폐기물 처리기술사
- (전)코오롱엔지니어링(주) - 환경사업본부
- (전)동양화학연구소
- (현)코오롱건설 - 토목환경사업본부
- 한국소각기술협의회 - 자문위원

1. 생성 원인

대기 중에 유입되는 NOx의 90% 이상이 여러 종류의 연료 연소에 의하여 생성된다. 자동차와 같은 이동 발생원에서 50%, 화석 연료를 사용하는 발전소, 보일러, 소각로와 같은 고정 발생원에서 50% 정도 배출되는 것으로 추정된다. 연소열에 의해서 생성되는 NOx는 Thermal NOx와 Fuel NOx로 구분된다.

NOx의 90~95%는 NO의 형태로 배출되며, 굴뚝에서 배출시 NO₂의 형태로 산화(황갈색)된다. 이렇게 발생된 NO₂가 자외선(햇빛)과 Hydrocarbon Radical과 반응하여 광화학 스모그와 산성비를 발생한다.

* 광화학 스모그(Photochemical Smog) : 대기권 상층부의 오존은 자연현상이며 필요한 존재이나, 대기권 하부의 오존(Man-made)은 광화학 스모그의 원인이다.

Thermal NOx : 고온에 의해서 대기 중의 질소와 산소가 결합하여 생성된 것으로 연소 과정에서 생성되는 NOx의 대부분이다.

1200도 이상의 고온에서 급속하게 발생한다.

- 3T가 연소상태는 물론, NOx의 생성에도 큰 영향을 미치며, Thermal NOx의 저감을 위해서는 평균화염온도를 낮추는 것이 중요하다.

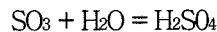
Fuel NOx : 연료 중의 질소산화물이 연소에 의해 생성된 것이다.

- Residual Oil 연소시 50%, Coal 연소시 80%가 Fuel NOx이다.

- Bound Nitrogen의 20~30%만이 Fuel NOx로 전환되나 아직까지 정확한 메카니즘은 알려져 있지 않다.

- 온도와는 무관하며, AIR/FUEL 양론비(과잉공기비)에 영향을 받는다.

* 산성비 : NOx와 SOx가 수증기와 반응하는 것이 산성비 원인의 90%.



2. 저감 대책

① 연료 중의 N 함유량이 적은 것을 사용 (연료중 질소제거는 곤란)

② 연소 영역에서 산소의 농도를 낮게 할 것

③ 연소 영역에서 연소 가스의 체류 시간을 짧게 할 것

④ 연소 온도를 낮게 할 것, 특히 부분적인 고온 영역을 없게 할 것

3. 연료개선

1) 연료 전환

질소의 함량이 적은 양질의 연료로 전환하는 것이 NOx 저감 대책이 된다.

(연료전환에 의한 NOx의 감소 대책에 부수되는 것)

① 연소 특성의 차이

기체 연료는 공기와 양호한 혼합이 이루어져서 연소가 신속하게 진행되고 전체적으로 불꽃의 온도는 균일하며, 부분적으로 고온 영역이 적게 나타나서 NOx의 발생도 적다. 혼합 특성이 좋기 때문에 공기비를 적게 유지할 수 있다.

반면에 액체 연료는 분무된 기름 방울의 직경이 커서 균일한 혼합이 어렵고 부분적인 고온의 영역이 많이 출현되며, 혼합 특성이 나빠서 공연비가 기체 연료보다 크다.

② 전열 특성의 차이

기체 연료의 전열은 투명한 무색의 빛나는 불꽃으로 방사열과 대류에 의하여 이루어지며, 탄소와 수소의 비도 작고, 높은 휘발성을 가지고 있어 NOx의 발생량은 적다. 반면 액체 연료는 연소시 생성된 열분해 검댕이 강력히 빛나는 불꽃 가운데서 방사열의 주가 되고 있으며, 이 불꽃으로 열방사는 크나, 백열인 검댕을 핵으로 해서 부분적인 높은 온도의 출현으로 NOx 발생량이 많다.

일반적으로 탄소와 수소의 비(C/H비)가 큰 연료일수록 불꽃은 대단히 밝다.

2) 연료의 탈질

원유 중의 탈황시에 질소분도 제거되며 현재 연료 탈질 기술은 일부 상용 부분을 포함, 기술 개발 중에 있다.

4. 연소 조건의 개선

1) 운전 조건 변경

① 공기 온도 조절(연소 공기 예열 조절)

② 연소 부분 냉각

2) 연소 장치 개조

① 2단 연소법(2-stage combustion) : 초기연소 시 산소농도 저감

② 배기 가스 재순환법 : 화염온도 저감

③ 농염연소

④ 유동상 연소법(FBC)

⑤ 저 NOx 버너 : 연료-공기 비율 적정조절

5 배출 가스 중의 NOx 처리 기술

연소 과정을 통제하여도 요구되는 NOx 배출을 달성할 수 없는 경우에는 배기 가스가 배출되기 전에 배기 가스의 NOx를 제거하는 방법이 채택되어야 한다. 배기 가스 처리 기술은 크게 건식(Dry type)과 습식(Wet type) 기술로 구분되며, 건식에는 촉매 환원법, 무촉매 환원법, 흡착법, 복사법 등이 있다.

1) 촉매 환원법

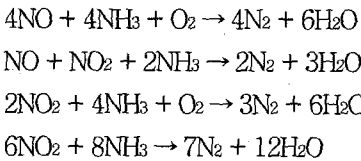
적당한 촉매를 사용하여 배출 가스에 환원제를 첨가해서, NOx를 환원하는 방법이다. 촉매 환원법(SCR)은 선택적 촉매 환원법, 선택적 비촉매 환원법이 있으나 선택적 촉매 환원 방법은 NOx 뿐만 아니라 자유산소까지도 환원체로써 소비하는 특성을

갖고 있으며, NOx만이 최종적으로 질소 가스로 환원된다. 적합한 촉매와 더불어 환원 가스로 NH₃, (NH₂)₂CO, H₂, CO 심지어 H₂S도 사용하지만 현재 가장 보편적으로 암모니아(NH₃)를 많이 이용한다.

①선택적 촉매 환원법(SCR:Selective Catalytic Reduction)

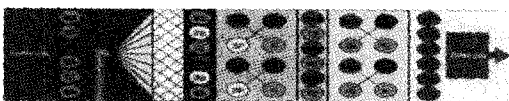
암모니아를 배기 가스 속에 흡입하며, 그 가스를 촉매(Catalyst)로 접촉시켜 NOx를 N₂와 H₂O로 분해하는 방법이다. 배출되는 질소산화물의 대부분은 NO의 형태로 존재하며, 200~400℃ 범위에서 촉매를 통과하면서 반응제와 반응하게 된다.

이 온도 범위에서는 반응제가 O₂ 등과는 거의 반응하지 않고, NO와 선택적으로 반응하기 때문에 선택적 촉매 환원법이라 한다. 대표적인 반응식을 표시하면 다음과 같다.



촉매를 재생하는 방식으로 열풍을 사용하는 법이 실용화되고 있고 SCR은 연소 관리를 전제로 하며, 1몰비는 약 70~90%의 제거 효율을 갖는다. 관련 주요 설비로는 암모니아 혹은 요소 주입 설비, 촉매 탈질, 탈다이옥신설비, 가스 열교환기 등이다. 다음 그림 1은 요소를 반응제로 사용하는 질소산화물(NOx) 처리 개요도이다.

(그림 1) SCR 반응의 원리도

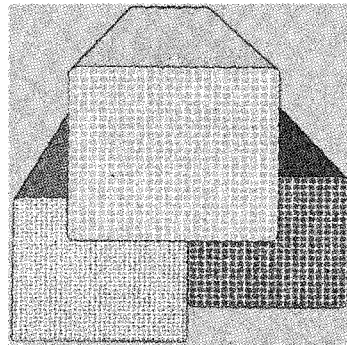


SCR에 주로 사용되는 촉매는 화학적 조성과 기하학적 모양에 따라 매우 다양하지만 현재 사용되

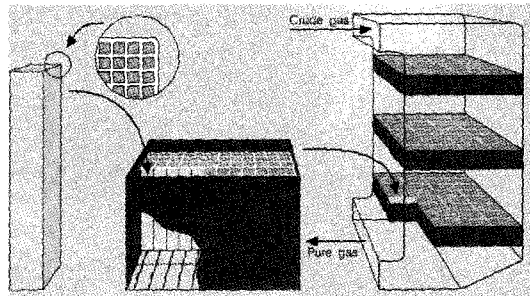
고 있는 것은 산화티타늄계와 제올라이트(zeolite)계, 산화철계 그리고 활성탄계열이다. 일본의 경우는 대부분 V₂O₅/TiO₂ 계통의 촉매를 사용하고 있다.

사용 촉매의 종류와 적용 가능한 온도 범위를 살펴보면, 산화티타늄 계통은 270~400℃, 제올라이트 계통은 300~430℃, 산화철 계통은 380~430℃, 활성탄 계통은 100~500℃ 정도이다.

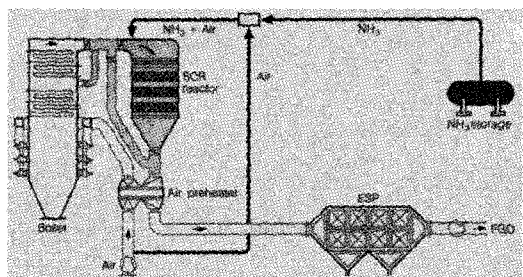
(그림 2) 피치(Pitch)가 다양한 SCR 촉매



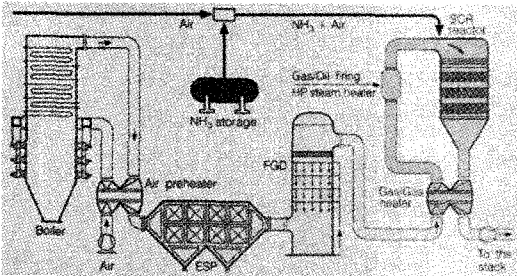
(그림 3) 촉매 충전 방법



(그림 4) SCR 시스템 설치의 예 (High-dust location)



(그림5) SCR 시스템 설치의 예 (Low-dust location)



촉매의 활성도는 질소산화물 제거 효율에 매우 중요한 요소이다.

활성도가 증가하면 촉매의 선택성이 감소하게 되는데 이는 아황산가스의 산화 반응이 촉진됨을 의미한다.

아울러 NOx의 환원제로 사용되는 암모니아의 경우 과도로 주입할 경우나 미반응시 누출에 따른 암모니아 법적 배출 허용기준치 초과에 항상 유념하여 운전에 임해야 한다.

SCR 시스템의 적용 및 운전 중 일어나기 쉬운 문제점과 대책을 간략히 소개하면 다음과 같다.

● 저온 가스의 유입 문제

SCR 시스템 내로 유입되는 가스의 온도가 적정치에 미달하는 경우, 즉 적정 온도 이하에서는 요소 용액이 Pyrolysis duct에 분사되더라도 암모니아로 분해가 잘 되지 않을뿐더러 NOx의 환원 반응에 대한 효율 또한 매우 저조하기 때문에 SCR 본체의 입·출구에 설치되어 있는 열전대(thermocouple)에서 온도를 감지, 적정치 이하일 경우에는 PLC(Programmable Logic Controller)에서 펌프를 자동으로 멈추게 한다.

* SCR 적정온도 = 232 ~ 449℃,

최적온도 = 357 ~ 449℃

* 다이옥신 재합성온도 = 250 ~ 450℃,

저온촉매 필요성 대두

● 촉매의 오염

촉매층이 분진에 의하여 심하게 오염되었을 경우에는 반응기(reactor) 입·출구의 정상적인 압력 손실은 40~90mmAq 정도이며 이를 초과하여 최대 200mmAq 정도에 다다르면 펌프는 자동적으로 멈추게 된다. 센서는 반응기의 입·출구에 설치하여 차압을 측정할 수 있으며, 정압을 측정하여 PLC에서 차압을 계산하거나 압력 손실을 직접 측정할 수 있다.

● 촉매의 눈막힘 현상

배출 가스 중에 황산화물인 SOx(B-C Oil)의 연소에 의해 생성)가 존재할 경우 (NH4)2SO4나 (NH4)HSO4에 의한 촉매의 눈막힘 현상이 발생한다.

요소에서 전환된 암모니아는 NOx와 반응하지 않고 오히려 SOx와 반응하여 (NH4)2SO4, (NH4)HSO4과 같은 생성물을 만들어 내며 이들은 SCR에 심각한 영향을 미친다.

이들 생성물은 V2O5 촉매 하에서 생성하며 공교롭게도 V2O5는 질소산화물을 N2로 환원시키는데 필요한 촉매로서도 작용한다. 그러므로 만약 SOx가 배출 가스 중에 존재한다면 V2O5의 함유율을 산정하는데 세심한 주의를 기울여야 한다. 이 생성물들은 미세한 분말 상태의 백색 입자로 존재하며, 촉매층을 통과하면서 그 일부가 촉매 표면에 부착하고, 시간의 경과에 따라 그 정도는 더 심해지고 결국 눈막힘현상(Blinding effect)으로 압력 손실이 증가하며 이로 인해 SCR 시스템은 결국 정지하게 된다. 이 경우에는 본 시스템의 부대 설비인 가열 장치(Heat-up system)를 가동시켜 SCR 내부온도를 400℃ 이상으로 2~3시간 정도 유지시킴으로서 문제를 해결할 수 있다.

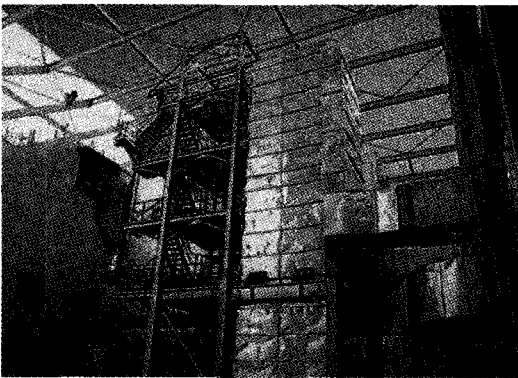
이와 같이 SCR 시스템에서 SOx는 촉매독으로 작용, 눈막힘 현상을 초래하고 reactants를 불필요하게 허비하므로 가급적 저유황 연료(Fuel with low-

sulfur content)를 사용하는 것이 바람직하다.

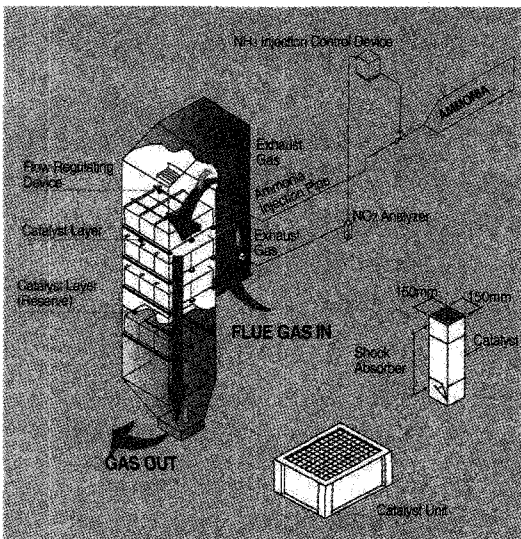
● 노즐에서의 문제점

SCR 시스템에서 가장 큰 비중을 차지하는 것이 바로 노즐로서 분무 입경을 최소화하는 것이 그 관건이다. 요소 주입량에 따라 압축 공기의 압력 및 공급량 등을 조절하고 노즐의 헤드 부분을 개량, 분사 각도 조절 및 수량을 증가시켜 노즐당 부하량을 줄이는 것이 필요하다.

(그림 6) SCR 시스템의 설치 전경



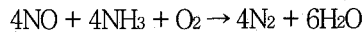
(그림 7) SCR 시스템의 종합도



② 선택적 비촉매 환원법 (SNCR: Selective Non-Catalytic Reduction)

촉매를 사용하지 않고 고온의 배가스에 암모니아, 암모니아수, 요소수 등의 환원제를 직접 분사하여 NOx를 N₂와 H₂O로 분해하는 방법이다.

SCR 방법과 비교할 때 별도의 반응기나 고가의 촉매를 사용하지 않기 때문에 공정이 비교적 단순하고 기존 설비에도 비교적 쉽게 적용이 가능하므로 투자 비용이 적은 것이 특징이다. 그러나 반응 온도가 약 900~1,000℃ 정도이고, NOx의 제거 효율도 50~70% 정도로 낮다는 단점이 있다. 주반응식을 소개하면 다음과 같다.



SNCR에서 질소산화물 제거 효율에 미치는 대표적인 인자는 온도, 반응 시간, 초기 NOx의 농도, NOx 농도에 대한 환원제의 투입비율(N/NO), 산소 농도 등이 있고 이외에도 설비의 형태나 규모 등 엔지니어링 측면에서의 고려도 매우 중요하다.

(그림 8) 암모니아 환원제를 사용한 SNCR 시스템



〈NOx Clean 분무 노즐 현장사진〉

* 운전 조건

- 온도는 760 ~ 1,090℃ 가 좋으나, 930℃ 이상 시가 이상적임.

- 요소는 액체상태이므로 암모니아 사용시와 대비 시 더 많은 체류시간 필요.

- 과잉의 요소(암모니아)분무시, SO₃와 반응하여 황산암모늄(산성의 점도가 높은 물질로 부식과 Fouling의 원인물질)에 의한 백연발생 가능.

3) 흡착법(활성탄 공정)

활성탄은 온도가 높으면 쉽게 연소하므로 120~150°C에서 흡착 및 SCR 반응이 이루어지며 아황산 가스의 탈착은 산소 없이도 활성탄을 가열하는 것만으로도 쉽게 이루어진다. NOx와 SOx를 동시에 제거할 수 있으나, 활성탄 재생 문제와 화재 및 폭발에 주의해야 한다.

4) 복사법(전자빔법)

복사법 일명 전자빔(Electron beam)은 전자(electron)와 빔(beam)의 합성어이다. 전자는 19세기에 톰슨(Tomson)에 의해 발견되었으며, 인류가 처음 발견한 소립자이다. 전자빔은 분자의 구조를 바꿈으로서 기존의 물질과 물리·화학적 특성이 다른 물질로 전환시키는 성질을 가지고 있고 짧은 시간(10⁸ ~ 10⁹초 이내)에 반응이 진행되므로 기존의 공정으로서는 얻을 수 없는 특성을 나타낸다.

NOx와 SOx를 함유한 배연 가스의 전자선 복사는 질산염과 황산염의 음이온을 생성한다. 배연 가스에

물과 암모니아를 첨가하여 NH₄NO₃과 (NH₄)₂SO₄와 같은 고형물이 생성되면 이들을 분리하여 비료로 팔 수 있다. 이 공정은 현재 개발 단계에 있으며 곧 실용화될 전망이다.

5) 습식 흡수법

NOx를 각종 수용액에 흡수시켜 제거하는 방법으로 일반적으로 NOx 뿐만 아니라 SOx도 제거시킨다.

NO는 물에 대한 용해도가 낮아 NO₂로 산화시켜야 효율이 좋다. 습식법은 다음과 같은 문제점으로 실용화되지 않고 있으며 더 많은 연구개발이 필요하다.

- ① 일반적으로 공정이 복잡하고 가격이 비싸다.
- ② 질산염, 아질산염의 처리가 곤란하므로 2차 공해를 유발한다.
- ③ NO는 반응성이 낮고, NO₂ 또는 N₂O₅로 산화하려면 강산화제가 필요하며, 그 때문에 가격도 비싸다. ◀