

## 窒素酸化物의 制御技術

(Nitrogen No. 197 May-June 1992)

酸을 형성하는 窒素酸化物은 酸性비는 물론 光化學的 스모그를 형성하는데도 관련이 된다. 窒素酸化物에 의한 環境의 汚染地域이 늘어나고 있는 것을 줄이는 것은 필수적인 문제가 되고 있다. 窒素酸化物의 排出量을 줄이는 技術중의 하나인 SCR工程은 商業的으로 순조로운 출발을 하였는데 현재 競爭技術의 開發도 進行되고 있다.

酸을 형성하는 窒素酸化物(一般的으로 “ $\text{NO}_x$ ”라고 부름)은 1酸化窒素( $\text{NO}$ )와 2酸化窒素( $\text{NO}_2$ )를 포함하고 있다. 大氣污染이 되는 대부분의 다른 原因들과 마찬가지로 窒素酸化物은 매우 좋지 않은 성질 즉 大氣중의 窒素와 水分의 存在下에서 매우 빠르게 強酸인 窒酸으로 변하여 工場의 주변에 있는 金屬構造物이나 벽돌 또는 石造物 그리고 生物 모두를 浸害하는 性質을 가지고 있기 때문에 이것은 단지 地域的인 문제점으로 보아왔다. 오늘날에는 窒素酸化物이 매우 광범하게 심각한 영향을 미친다는 것이 分明하게 되었으며 따라서 大部分의 產業國家들은 窒素酸化物의 放出을 抑制하기 위하여 制御裝置나 工程改善에 數億달러의 投資가 요구되는 法律을 制定하였거나 制定中에 있다.

### ○ 人爲改變的 $\text{NO}_x$ 放出源

窒素酸化物은 本質적으로 그의 化學的 特性으로 인하여 窒酸工場의 吸收段階에서 吸收가 不充分하기 때문에 테일가스로 放出되는 것이다. 窒素酸化物은 窒酸의 酸化性質을 利用하는 工程 즉 有機物의 窒化工程이나 酸化性浸出工程 그리고 특히 적절한 濃度

보다 어는 程度 높은 濃度로 窒酸을 使用하는 工程에서도 형성된다.

產業工程에서 배출되는 廢가스중에 窒素酸化物이 어느 정도의 濃度로 들어 있으면 2  
酸化窒素는 강한 색채를 띠는 性質이 있기 때문에 窒素酸化物이 낮은 濃度로 있어도  
굴뚝의 排出口위에 識別할 수 있는 연기기둥을 만들뿐만 아니라 廢가스를 冷却하여 排  
出할때는 大氣로 上昇하여 分散하는 대신 排出地點에 가까운 地面으로 가라앉은 경향  
이 있다.

이것은 環境汚染의 問題를 最少限이라도 意識하고 있는 여러 나라들이 窒酸工場과  
마찬가지로 廐가스의 排出이 확실한 어느 정도의 큰 產業施設에 對하여 監督活動의 對  
象으로 삼아야 했던 것을 理解할 수 있게 하는 것이다. 그런데 이 問題는 工程自體의  
技術改善을 통하여 즉 주로 吸收部門의 運轉壓力을 높임으로서 매우 좋은 解決을 하게  
되었다. 이 技術의 開發은 窒素酸化物의 排出量을 輕減하였을 뿐만 아니라 工場의 生  
產效率을 改善하는데도 影響을 미쳤다. 大部分의 舊式 窒酸工場들은 아무런 꺼리낌도  
없이 4,500~10,000ppm의 NO<sub>x</sub>를 排出하여 環境을 汚染시켰는데도 모두 無事通過되었다.  
窒酸工程의 發達過程中 中期의 工場들은 吸收部門의 壓力を 中壓으로 하였는데 500~  
1,000ppmv의 NO<sub>x</sub>排出量을 約 200ppmv로 줄이기 위하여 여러가지 裝置로 改裝("吸收部門  
의 擴張"), 알칼리洗滌 또는 觸媒를 使用한 還元시스템 등)을 하였다. 그러나 近代의  
窒酸工場들은 이제 吸收部門 자체에서 테일가스중의 NO<sub>x</sub>含量의 程度가 200ppmv以下로 되  
도록 設計할 수 있게 되었는데 이것은 NO<sub>x</sub>排出量의 管理에 어떤 利害關係를 보이고 있  
는 나라에서나 汚染의 特別管理를 위하여 意志할 아무런 追加的인 要求條件이 없는 標  
準이 되고 있다.

이와 같은 嚴格한 標準(High Standard)은 아직까지 窒素酸化物이 窒酸과 關聯되는  
反應의 副產物로서 發生되는 모든 工程에 대하여 適用되지는 않고 있다. 이들은 窒酸  
을 生產하는 것 보다는 훨씬 小規模로 되어 있는데 뱃치단위(Batch basis)로 運轉되기  
도 하고 때로는 製品의 需要에 따라서 간헐적으로만 運轉되고 있는 것이다. 그리고 이

러한 工場들은 現場에서 멀리 떨어진 눈에 잘 띄지 않는 구석으로서 만약의 境遇 爆發 危險을 最少化하지 못 하더라도 無妨하거나 또는 工場부근의 地上에 다량의 窒素酸化物을 排出해도 별로 注意를 끌지 않는 곳에 設置되는 수가 많다. 이러한 工場으로 부터 나오는 放出物이 原料로 使用한 反應物質 自體가 本來부터 가지고 있던 것으로 부터 나오는 것일때는 主工程의 開發로는 除去될 수가 없으며 다만 補助的인 汚染防止手段을 使用하여 效率的으로 管理할 수 밖에 없다. 이들 工場은 變動이 심한 가스의 流量이나 濃度를 調節할 수 있어야 하며 工場의 始動이나 停止를 마음대로 할 수 있는 工程을 使用해야 한다. 製品의 需要에 맞게 소규모로 生產하는 이러한 工場들의 施設費는 一定하게 말할 수가 없다.

이들 工場에서 排出되는 汚染物質은 물론 抑制하려고 努力은 하지만 그 工場의 隣接周邊에 미치는 影響에 따라서 抑制하게 된다. 그러나 歲月이 지나면서 人爲改變의인 NO<sub>x</sub>의 發生은 광범위한 環境에 심각한 損傷을 미치고 있음이 明白하게 되었으며 窒酸의 生產이나 使用으로부터 發生되는 窒素酸化物은 全體的으로 大氣中에 含有되어 있는 NO<sub>x</sub>의 負擔과 關聯하여 그것이 大氣中에 分布되어 있는 比率은 많아야 약 1%이지만 地域的으로 重大한 影響을 미쳤거나 미칠 수 있다는 것이 分明하게 되었다. 窒素酸化物을 發生시키는 주범은 燃燒라 할 수 있는데 특히 高溫의 條件에서 火石燃料가 燃燒할 때 窒素酸化物을 發生하기 때문이다. 이 燃燒는 燃燒用 空氣中에 들어 있는 窒素中の 소량이 酸素와 結合하여 1酸化窒素를 形成하게 하는 것은 물론 重油나 石炭 등의 燃料中에 化學的인 結合狀態로 存在하는 窒素를 酸化시켜 1酸窒素로 만드는 充分한 原因이 되기 때문이다. 이 酸化窒素는 窒酸工場의 테일가스와 마찬가지로 大氣中에 排出되면 매우 빠르게 2酸化窒素로 酸化되는데 어떤 條件에서는 大氣中의 다른 汚染物質과 相互作用을 하여 아주 불쾌한 結果를 가져오게 된다.

化石燃料를 使用하는 大型 燃燒施設은 어느 것이나 窒素酸化物을 生成하기 때문에 在來式 火力發電所(非核發電所)가 窒素酸化物을 發生하는 燃燒施設目錄의 맨 앞에 있

게 되고 다음으로 改質爐나 石油精製히터와 같은 產業用 大型 보일러와 爐가 뒤따랐다. 黃成分이 들어 있지 않거나 낮은 燃料를 使用하여 運轉되는 소수의 燃料施設을 除外한 모든 燃燒施設은 2酸化黃이 放出되기 때문에 濡害를 받게 된다. 燃燒源이 停止된 狀態下에서는 窒素酸化物의 生成이 전혀 일어나지 않는다. 内燃機關의 排氣ガス는 특히 가솔린에 點火하는 스파크發火方式의 種類에 따라 미량의 窒素酸化物을 含有하게 되는데 스파크發火의 剪斷數(Sheer number)로 인하여 생기는 窒素酸化物이 全體的인 人爲改變의인 NO<sub>x</sub>量의 負擔중 약 50%를 차지하는 것으로 推定된다.

## ○ 光化學的 스모그중 NO<sub>x</sub>의 役割

自動車등의 輸送運搬具가 排出하는 가스에는 여러가지 成分들이 含有되어 있는데 이成分들은 光化學的 스모그의 生成에 影響을 미치는 것으로 알려져 있다. 즉 이것은 로스안젤레스나 토크 및 멕시코市와 같은 排氣狀況이 좋지 않은 큰 廣域都市를 오랫동안 괴롭혀 왔으며 최근에는 더 많은 다른 都心地의 問題點이 되고 있다. 햇빛의 紫外線에 의해서 活性化된 窒素酸化物은 輸送運搬具의 排氣ガス中에 燃燒되지 않고 나온 炭化水素가 都市의 大氣中에서 反應하여 有機過燐物과 같은 腐蝕性이나 酸化物이 있고 피부등에 염증을 일으키게 하는 有害한 化學物質의 치태일을 生成한다. 이들은 또한 大氣중의 酸素와 相互作用을 하여 오존을 生成한다. 이것은 아이러니하게도 二律背反의인 두가지 일을 동시에 하고 있는데 한편으로는 大氣污染物質을 形成하여 太陽으로 부터 나오는 過剩의 放射線을 막아서 地上의 生命體를 保護해 주는 成層圈의 오존層을 破壞하고 있으며 다른 한편으로는 經濟的으로나 健康상으로 威脅을 받고 있는 地上가까이에 오존을 만들어 주는 일을 하고 있는 것이다. 물론 輸送運搬具에서 나오는 가스는 地上에排出되지만 이것이 미치는 여향은 “地上”적이기 보다는 전체적인 것으로서 로스안젤레스에서 생긴 스모그의 帳幕이 100마일 이상의 内陸에까지 뻗어가는 것이다.

## ○ 酸性비의 問題點

現在 窒素酸化物이 廣範圍한 問題點의 主要素가 되는 것으로 알려졌는데 이와 關聯된 光化學的 스모그問題가 國際的인 關係와 對等한 條件으로 심각한 것이다. 근본적인 環境污染에 影響을 미치는 責任이 전에는 2酸化黃만으로 인식되어 왔으나 이제는 窒素酸化物도 酸性비에 影響을 미치는 比率이 꽤 크다는 것이 明白하게 되었다. 사실은 強酸雨(Acid Precipitation)라고 이름이 붙쳐져야 하는 酸性비(Acid rain)는 내리는 모양이 莊嚴한 눈이 아니고 비이기 때문에 國境을 超越해서 監視하는 사람이 아무도 없다. 한 나라에서 排出한 汚染物質은 이웃에 있는 나라만이 아니고 地球上의 다른 여러 나라에 까지도 酸性비를 내리게 할 수 있다. 이러한 問題點의 程度와 그 原因은 이제 잘 理解되었고 文書化됨으로서 이것이 國際間의 討論이나 協商의 課題로 되었다. 카나다의 東部에 있는 森林과 湖水가 生態學的으로 큰 損傷을 입었는데 이것은 여려가지 原因중에서도 특히 美國 中西部의 工業地帶에서 나오는 酸性物質에 기인하는 것으로 생각하였다. 스칸지디나비아半島의 森林과 湖水를 荒廢化시켰던 類似한 損傷이 있었는데 이것은 隣接한 EEC國家들 특히 英國과 獨逸 그리고 前共產國家였던 폴란드, 체코슬로바키아 및 루마니아와 같은 中歐國家들로부터 들어온 汚染物質에 原因이 있었다. 그리고 中歐國家들의 共產政權이 崩壞된 이후 그들이 가지고 있는 森林이 얼마나 참혹하게 荒廢化되었는가 하는 것은 너무도 自明한 것이었다.

酸性비의 어떤 메카니즘이 森林을 損傷시키는 原因이 되게 하는지 확실히 알려져 있는 않았지만 現在까지 가장 믿을만한 것은 두가지 理論이 있다. 첫째는 酸性物質이 植物의 뿌리부근에 있는 흙에서 칼슘, 마그네슘 및 칼륨과 같은 陽이온성 營養素를 溶出하여 뿌리흙 아래로 내려가게 하므로서 植物이 餓死하는 原因이 된다는 提案이고 둘째는 酸性物質이 通常의으로 土壤에 固定된 알루미늄成分을 溶解하여 이것이 正常의 다른 陽이온성 營養素의 吸收를 妨害하는데 만일 이 알루미늄의 濃度가 限界值(植物의

種에 따라 다름)에 이르면 직접적인 毒素가 된다는 原理이다. 이것은 酸性物質의 影響을 받는 地域의 湖水나 江에 사는 水生物(Aquatic life)에도 무서운 影響을 미친다는 것을 說明할 수 있다.

森林을 損傷시키는 其他 污染物質들을 들어보면 金屬製鍊所에서 나오는 放出物은 물론 石炭의 煙氣로부터 떨어져 나오는 重金屬 그리고 앞에서 이미 說明한 바와 같이 廢ガス중의 窒素酸化物이 大氣중의 酸素와 相互作用을 하여 發生되는 오존등이 있다.

美國의 降酸雨評價프로그램 (NAPAP : National Acid Precipitation Assessment Program)에 대한 研究結果(1980年度 降酸雨法令에 따라 새로 法條文을 만듬)를 보면 酸性비는 高空에 있는 구름으로 부터 내리는 비가 低空구름으로 부터 내리는 것 보다 나쁘다는 것을 보여 주었는데 이것은 污染物質이 地上으로 부터 擴散되어 올라가는 것 보다는 오히려 高空으로 運搬되어 올라가는 것이 原因이 된다는 것을 暗示해 주는 것이다. 따라서 스모그문제를 緩和하기 위해서는 우선 大氣污染의 主犯인 車輛煤煙을 줄이는데 努力を 하는 한편 酸性비를 形成하는 窒素酸化物에 대한 負擔을 줄이기 위한 戰略의 하나로서 大型의 固定排出源으로부터 나오는 放出物을 集中的으로 管理할 必要가 있는 것이다.

## ○ NO<sub>x</sub>管理의 法制化

1988年度 유럽共同體는 會員國에게 50MW 또는 그 이상의 燃燒容量을 가진 工場에서 窒素酸化物을 減縮하기 위한 目標를 정한 指針書를 發表하였는데 1980年을 基準으로 하여 1993년까지 10%, 그리고 1998년까지 30%를 減縮하도록 하였다. 다시 말하면 煙道ガス(Flue gas)중에 含有되어 있는 NO<sub>x</sub>의 實際的인 濃度를 制限하는 基本的인 이 原則은 制御되지 않은 狀態에서 發生되는 窒素酸化物의 程度가 燃料의 種類(가스, 오일 또는 石炭)와 각 燃料의 種類中에서 이 燃料가 갖고 있는 個體的인 特性(예를 들면 石炭의 類型)은 물론 그것이 燃燒되고 있는 條件에 따라서 상당히 다양하게 變化하기 때문

에 상당히複雜한問題가 있는 것이다.一般的으로窒素酸化物의形成은重質이거나複合的인燃料를使用할수록나빠지는傾向이 있지만 이것은 어떤正確性을 가지고豫想할 수는 없는 것이다.

NO<sub>x</sub>의制限值를具體적으로發表한이들EC國家(벨지움, 덴마크, 독일, 이탈리아, 네덜란드 및 영국 등)는新設工場에 대해서는 200mg/Nm<sup>3</sup>-800mg/Nm<sup>3</sup>(NO<sub>2</sub>로測定), 그리고既存工場에 대해서는 200~1,100mg/Nm<sup>3</sup>의數値를選擇하였다.獨逸은EC國家만이아니고世界的인先頭國으로서西獨은그9GW容量의工場에있는煙道ガス중의窒素酸化物을除去할수있는시스템을1990年末에이미設置完了하였는데여기에비하여日本에서는약9.5GW規模의工場에이와같은시스템을設置한것이다.그러나NO<sub>x</sub>制御施設의착수가늦었던나라들은窒素酸化物을制御하기위하여반드시必要로하는하드웨어를開發하는데所要되는막대한投資費를節約할수있는利點을얻을수가있었다.

EC國家가아닌오스트리아,핀란드,日本및스웨덴은NO<sub>x</sub>排出量에대한標準規格을가지고있다.가장嚴格한것은스웨덴의것인데이것은新設工場에對하여140mg/Nm<sup>3</sup>(NO<sub>2</sub>로서),그리고既存工場에對하여는140~560mg/Nm<sup>3</sup>를上限值를定해놓았다.

美國의大氣清淨法도1990年度修正案에서本土의隣接된各州에對하여NO<sub>x</sub>의排出量을1980년의水準을基準으로하여義務的인減縮目標를類似하게規定하고있는데이것은2000년까지年間NO<sub>x</sub>의排出量을200만톤으로제한한것이다.美國의環境廳은이法案을作成할당시두段階로區分하여履行토록하였는데既存의正接點火式(Tangentially fired)버너나鎔滓가나오지않는벽점화식(Wall-fired)버너를使用的燃燒施設에對한NO<sub>x</sub>排出量의規制는1995年1月1日부터履行토록하고다른모든種類의유틸리티보일러에대해서는1997年1月1일까지NO<sub>x</sub>의排出量을規制할수있는모든條件을確定하여2000年1月1일부터이法에따르도록하였다.美國environment廳은化石燃料을使用하는모든새로운스팀發生施設에對하여運轉成績을基準으로標準規格을마련하여1993年1月1일까지提出해야하며1994年1月1일까지이改正規格을

公布해야 한다. 이 法條項에 따라야 할 2基이상의 스팀發生裝置를 가지고 있는 會社는 모든 裝置에서 나오는 排出物의 平均值가 指定된 制限值의 範圍內에 들어가면 되므로 污染物質의 排出量을 制限值이내로 維持하는데 必要한 技術的 條件을 가지고 示範運轉을 實施한 會社가 적절한 制限值를 얻을 수 없었거나 또는 必要한 技術을 곧 바로 適用할 수 없는 會社의 既存施設에 對하여 이 法의 規制條項을 빠져나갈 길이 있는 것이다.

同 期間이 지나면(2000年까지) 美國의 2酸化黃 排出量은 1980年 水準의 이하인 年間 100만톤 또는 40%로 減縮되어야 한다. 本 프로그램중 이 部分의 履行은 窒素酸化物의 減縮프로그램에 비하여 간단하지가 않은 것이다. 왜냐하면 이것은 傳統的인 放出許容 시스템에 影響을 미치게 되기 때문인데 美國 東部와 中西部의 21個州에 있는 110個社의 石炭燃料를 使用하는 發電所중에 216基의 燃料施設이 1995年初부터 放出物에 對한 새로운 標準規格의 影響을 받게 되고 이 地域에 있는 25MW이상의 容量을 가진 모든 既存유틸리티工場과 새로 設置하는 모든 유틸리티工場이 2000年初부터 非常 嚴格한 統制를 받게 되기 때문이다. 이것은 1,000여社의 유틸리티工場에 있는 2,500基의 燃燒施設이 더 影響을 받을 것으로豫想된다. 따라서 工場의 運轉要員들은 2酸化黃과 NO<sub>x</sub>를 모두 監視하기 위한 裝置의 設置가 必要하게 되었으며 만약 2酸化黃이나 NO<sub>x</sub>를 制限值보다 超過하여 放出하게 될 境遇 超過된 量에 對하여 每ton당 2,000달러의 무거운 犯則金을 내게 된다.

美國 聯邦規格協會는 各 州들이 個別的으로 그들의 全管轄區域이나 또는 部分的인 區域에 適用하기 위하여 더 嚴格한 標準規格을 정하더라도 이를 방해하지 않고 있다. 예를 들면 南加州는 光化學的 스모그문제가 특히 심각하기 때문에 環境廳에서 곧 制定되어 나오게 되는 標準規格과 關係없이 南部海岸地域大氣管理機構(SCAQMD : South Coast Air Quality Management District)로 하여금 이 地域에 있는 모든 燃燒爐에 대하여 NO<sub>x</sub>放出量의 標準規格을 定하여 管理하도록 하고 있다. 40MMBth/h(약 11.75MW)이

하의 容量을 가지고 있는 燃燒施設에 대하여는 1991年 9月부터 이미 NO<sub>x</sub>放出量을 40ppm 이하로 制限하였다. 規模가 좀더 큰 爐나 보일러들은 1995年 12月까지 더욱 嚴格한 標準規格(0.03lb/MMBtu 또는 약 24ppm)까지도 따라야 하지만 熱容量이 40MMBtu/h를 넘는 工場의 36%이상을 이루고 있는 施設들이 今年 12月까지 이 標準規格을 따라야 한다.

## ○ 制御方法

窒素酸化物을 輕減하는데는 基本的으로 두가지 解決方法이 있다. 하나는 먼저 窒素酸化物이 生成되는 곳에서 防止하는 것 즉 燃燒條件을 調節하거나 管理하는 方法에 의하는 것이고 다른 하나는 生成된 窒素酸化物을 除去하거나 分解하기 위하여 燃燒가스를 處理하는 것이다. 대다수의 境遇에 있어서 분명히 複雜한 問題點으로 나타나는 것은 동시에 放出되고 있는 2酸化黃을 함께 處理할 必要가 있다는 점이다. 한편 많은 發電所들은 各 汚染物質을 處理하기 위하여 完全히 별개의 裝置를 設置하였는데 여기서 統合裝置(Integrated facilities)를 開發하는데 좋은 利點을 얻을 수가 있었으며 특히 汚染物質을 制御하기 위한 容量調節의 範圍중 좀더 낮은 쪽에 統合裝置를 設置할 수 있게 된 것이다. 우리는 이제 窒素酸化物을 2酸化黃으로 부터 孤立시켜 抑制하는데 利用할 수 있는 읍시온에 대하여 생각해본 다음 몇가지 利用할 수 있거나 提案할 수 있는 複合的인 技術에 對하여 간단하게 考察해보고자 한다.

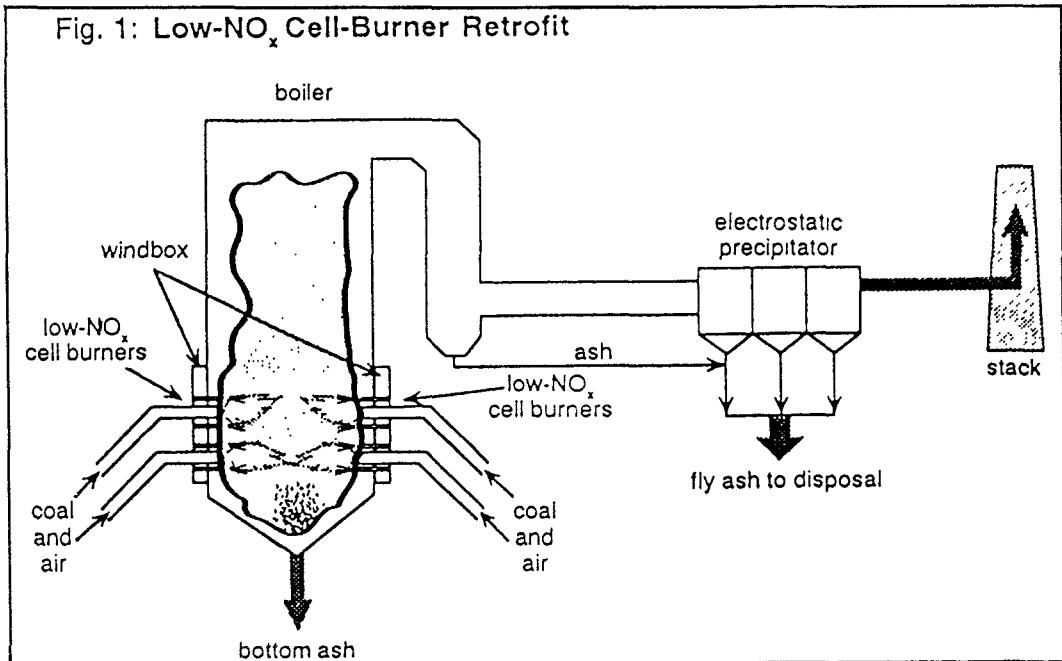
## ○ 燃燒에 의한 制御

위에서 說明한 바와 같이 窒素酸化物은 化學燃料가 燃燒할때 두가지 方法으로 形成되는데 空氣중의 窒素와 酸素가 火焰속에서 反應하여 형성되거나 燃料중에 化學的으로結合된 形態로 少量 存在하는 窒素가 燃燒하여 형성된다. 炭素와 水素는 窒素(어떠한形態의 窒素던지) 보다 窒素와 훨씬 쉽게 反應하기 때문에 窒素는 燃燒함바내에 空氣가 過剩으로 存在할 境遇에만 反應이 有效하게 된다. 그러나 이것은 實際에 있어서 量

論的으로 正確한 量의 空氣를 使用하여 完全燃燒에 이르게 하기가 不可能하므로 少量의 過剩空氣를 使用하여 煙道가스중에 1酸化炭素나 燃燒되지 않은 炭化水素등 不必要한 다른 成分이 최소로 維持되도록 할 必要가 있다. 소량의 過剩空氣를 使用할 境遇不幸히도 問題가 되는 것은 火焰의 溫度가 올라가게 되고 窒素酸化物의 生成도 動力學的으로 有利하게 된다는 것이다.

이 問題에 대한 한가지 해답을 火焰이 가장 뜨거운 부위에서는 酸素가 약간 不足하도록 燃燒用 空氣의 送入量을 調節해 주고 燃料의 燃燒가 완결된 다음의 溫度가 좀 낮은 部位에 酸素가 充分하도록 추가로 空氣를 送入해 주는 것이다. 따라서 燃料중에 存在하는 어떤 窒素化合物도 分解할 程度로 溫度가 充分히 높은 곳에서는 窒素와 結合하는데 이용될 剩餘酸素가 없게 되는 한편 酸素가 充分히 있는 곳은 窒素分子와의 結合을 促進할 程度로 溫度가 充分히 높지 않게 된다. 이것은 버너자체내에 空氣를 供給해주는 方法을 多段式(Staging)으로 하여 送入하거나 버너에 들어가는 空氣를 量論的인量보다 적게 供給하고 爐內의 燃燒部位後段에 2次空氣를 送入할 수도 있다. 美國에너

Fig. 1: Low- $\text{NO}_x$  Cell-Burner Retrofit



지省의 資金支援을 받아 보일러를 製作하고 있는 Babcock-Wilcox社와 컨서시움을 맺는 한 動力會社는 오하이오州의 Aberdeen에 있는 Dayton Power and Light社의 J.M. Stuart工場의 超臨界보일러(Supercritical boiler)를 本格的으로 改裝하는데 試作段階의 低NO<sub>x</sub>버너를 設置하여 試驗運轉을 하고 있다(Fig. 1). 표준셀버너의 上部에 있는 石炭노즐은 2次 空氣노즐로 交替되고 메인콜포트(Main Coal Port)는 送入되는 石炭 全體를 실어 보낼 수 있도록 擴張하였다. 全體空氣量의 약 70%는 圓形의 메인노즐로 送入되는 한편 나머지 空氣는 2次노즐을 통하여 送入하였다. 燃料중의 窒素化合物은 準量論的條件下에서 본래의 窒素로 分解되고 熱反應에 의하여 NO<sub>x</sub>가 形成되는데 低溫火焰에서의 NO<sub>x</sub>形成은 最小化되기 때문에 보일러를 改裝하기 전과 비교하여 NO<sub>x</sub>의 形成量은 약 50% 밖에 안되는 것이다.

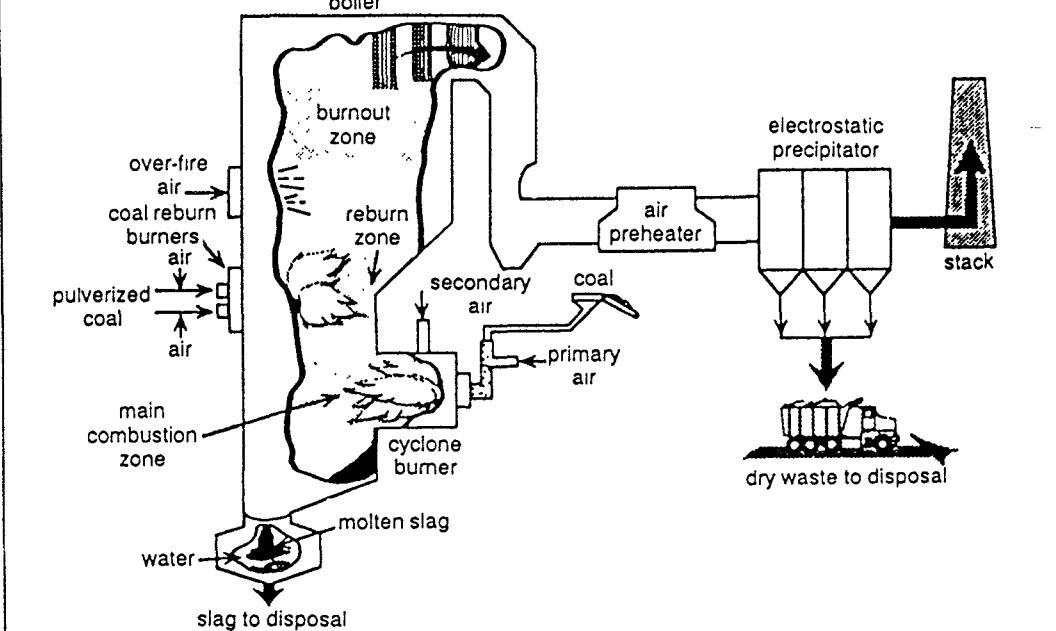
이 프로젝트에 대한 최종보고서는 대략 1993年 5月에 나올 것으로 예상된다. 약 26 GW의 總出力を 가진 셀버너(Cell Burner)를 使用하는 보일러 37基가 있는데 이 보일러는 위와 같은 方法으로 改裝될 수 있으므로 2010年까지는 年間 窒素酸化物의 放出量을 364,000~656,000톤으로 減縮할 수가 있다.

2次空氣의 多段式 送入은 플로리다州의 Lynn Haven에 있는 Gulf Power社의 Smith工場에서 180MW容量의 正接點火式 스팀제네레이터에 同心의 다발로 된 底NO<sub>x</sub>石炭노즐을 設置하여 示範運轉을 하고 있다. 이 프로젝트는 Southern Company Services社가 後援하고 있는데 DOE社가 部分的 出資를 하고 其他 EPRI社와 ABB콤버스시언 엔지니어링社가 參與하고 있다. 最終報告書의 作成은 1993年10月로 計劃되어 있다. 만일 이 프로젝트가 計劃하는대로 NO<sub>x</sub>形成하는 60%減縮이 成就된다면 潛在的으로 회망하는 모든 보일러에 設置하여 全國的인 NO<sub>x</sub>放出量의 11%까지 減縮될 수가 있다.

多段植 燃料送入方法이나 또는 再燃燒式으로 알려진 代案의 있는데 이것은 버너에 供給하는 空氣의 量을 正常的으로 送入하고 소량의 2次燃料를 2次燃燒部位에 注入하므로서 주로 1酸化窒素가 窒素元素로 分解되게 하여 大氣로 排出되는 NO<sub>x</sub>放出量을 減縮하

도록 하고 마지막으로 2次空氣를 추가하여 溫度가 좀 낮은 狀態下에서 燃燒되지 않았거나 不完全하게 燃燒된 燃料의 燃燒를 完結시켜 주는 것이다. Babcock-Wilcox社는 最近에 美國 에너지省의 要請으로 위스콘신州의 Cassville에 있는 Wisconsin Power and Light社의 Nelson Dewey Station의 싸이클론 보일러를 本格的인 規模(100MW)로 改裝하고 있는데 여기서 이 技術의 應用問題를 調査研究하고 있다(Fig. 2). 이 工場에 使用되

Fig. 2: Coal Reburning for Cyclone Boiler NO<sub>x</sub> Control



는 全體的인 石炭燃料의 70~80%는 메인 싸이클론버너를 통하여 정상적인 燃燒에 所要되는 燃燒用 空氣量보다 약간 적은 量의 空氣와 함께 送入된다. 나머지 石炭은 微分型으로 하여 메인 콤버스시온 참바위에 있는 2次버너를 통하여 量論的인 理論의 空氣보다 상당히 적은 量의 空氣와 함께 送入된다. 이와 같은 條件으로 工場을 運轉할 境遇窒素酸化物의 放出程度는 約 50%까지 減縮될 것으로豫想된다. 마지막으로 2次空氣는 보일러의 上部 즉 燃料가 다 타버린 區域("Burn-out" zone)에 注入된다.

이 프로젝트에 대한 最終 報告書는 1993年 4月경에 提出하여야 된다. 만일 이 시스

팀이豫定대로 實行된다면 美國의 모든 싸이클론식 유틸리티보일러(總計 約 26GW)는 이裝置를 設置하게 되며 2010年까지 全國의 NO<sub>x</sub>放出量은 約 11%까지 줄어들게 될 것이다.

DOE社, 에너지 앤드 엔바이런먼탈 리서치社, 콜로라도州의 퍼블릭 서비스社(PSCC), 가스리서치協會, 콜로라도 인터스테이트가스社 및 엘렉트릭 파워 리서치協會 등이 50%를 出資한 또 다른 하나의 프로젝트에서는 멤버에 있는 PSCC社의 Cherokee工場에서 西部의 黃成分이 적은 澄青炭을 燃料로 使用하여 運轉하는 172MW容量의 壁點火式 보일러에 燃燒用 空氣로서 再循環煙道ガス를 使用하고 低NO<sub>x</sub> 多段式버너와 天然가스로 點火되는 再燃燒區域(Reburning zone)을 設置하고 있다. 여기서 消費되는 天然가스의 量은 石炭使用量을 75%까지 줄일 수 있는 것으로 보이며 만일 이裝置을 全國의 모든 壁점화식 보일러에 설치한다면 2010年까지 窒素酸化物의 放出量을 13%까지 줄일 수 있을 것이다.

熱反應에 의하여 形成되는 窒素酸化物의 量은 再循環煙道ガス를 버너의 숨통(Burner throat)으로 通過시켜 火焰의 溫度를 낮추어 주고 2次空氣를 燃料의 燃燒가 거의 끝나는 部位(Afterburn zone)로 導入하는 方法으로도 줄일 수 있다. 가스點火式 보일러에서는 燃燒用 空氣의 15%까지 煙道ガ스로 代替할 수 있는데 이境遇 熱反應에 의한 NO<sub>x</sub>形成量의 70~80%까지 낮출 수 있지만 기름이나 특히 石炭을 燃料로 使用하는 시스템의 火焰溫度를 높게 維持해야 할 必要가 있기 때문에 煙道ガ스를 再循環하는 範圍을同一하게 할 수는 없다.

## ○ 煙道ガ스의 處理

2酸化窒素는 酸性ガ스이므로 알칼리 스크러빙에 의하여 煙道ガ스로부터 除去될 수 있다. 그러나 1酸化窒素나 2酸化窒素 그리고 酸素酸窒素(Nitrogen Oxyacids)와의 關聯反應은 여러가지 化學的 特殊性의 關係가 있기 때문에 보통 간단한 中和反應과는 달리

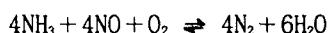
비록 2酸化窒素의 中和反應이라 할지라도 상당히 복잡하다. 한편 1酸化窒素는 水溶媒에 不溶性이며 알칼리와 反應하지 않는다. 그러므로 이것은 알칼리로 스크러빙하기 전에 2酸化窒素로 酸化되어야 한다. 燃燒爐의 煙道가스중에 있는 窒素酸物의 대부분은 1酸化窒素의 形態로 되어 있으므로 알칼리스크러빙은 窒素酸化物을 제거시키는 效果의 인 方法이 못 된다.  $\text{NO}_x$ 가 2酸窒素의 形態로 存在하는 比率이 상당히 높은 窒酸工場에, 관한 것일지라도 이것은 不便한 方法(최소한 中和溶液중에 生成된 窒酸鹽이나 亞窒酸鹽을 處理할 必要가 있기 때문임)이며 다만 部分的인 效果가 있는 것이다.

요행히도 窒素는 自然에 있는 空氣成分의 하나이므로  $\text{NO}_x$ 가 還元되어 나오는 窒素도 自然의 窒素와 마찬가지로 無害한 것이다. 옛날에는 窒酸工場의 테일가스를 處理하는데 天然가스나 또는 水素와 1酸化炭素의 混合가스와 같은 통상의 還元劑를 使用하였는데 이것은 2酸化窒素를 含有하고 있는 테일가스를 약간 脱色할 정도로 2酸化窒素를 1酸化窒素로 還元시켰으나 1酸化窒素 自體에는 거의 影響을 미치지 못하였다. 그러나 이러한 타입의 工程이 아래의 說明에서 보는 바와 같이 다시 使用하게 될 것 같다.

따라서 지금까지 研究開發해 왔던 대부분의 결과는 암모니아를 還元劑로 使用하는 問題에 集約되었다.

## ○ 觸媒에 의한 選擇的 還元

窒酸의 工業的 生產에서 암모니아는 空氣주의 酸素와 함께 高溫( $900\sim 1,000^\circ\text{C}$ )의 貴金屬觸媒위에서 酸化되어 1酸化窒素를 形成하지만 低溫( $250\sim 500^\circ\text{C}$ )의 타입이 다른 觸媒위에서는 窒素酸化物과 選擇的으로 反應하여 窒素와 水蒸氣를 形成한다. 이 反應에서 遊離酸素는 還元反應에 競爭的인 관여를 하지는 않는다.



이 工程은 실제로 獨逸의 Hamburger Gas Werke社와 BASF社 및 其他의 會社들이 窒酸

工場의 테일가스를 處理하는 方法으로서 처음으로 開發하였다.

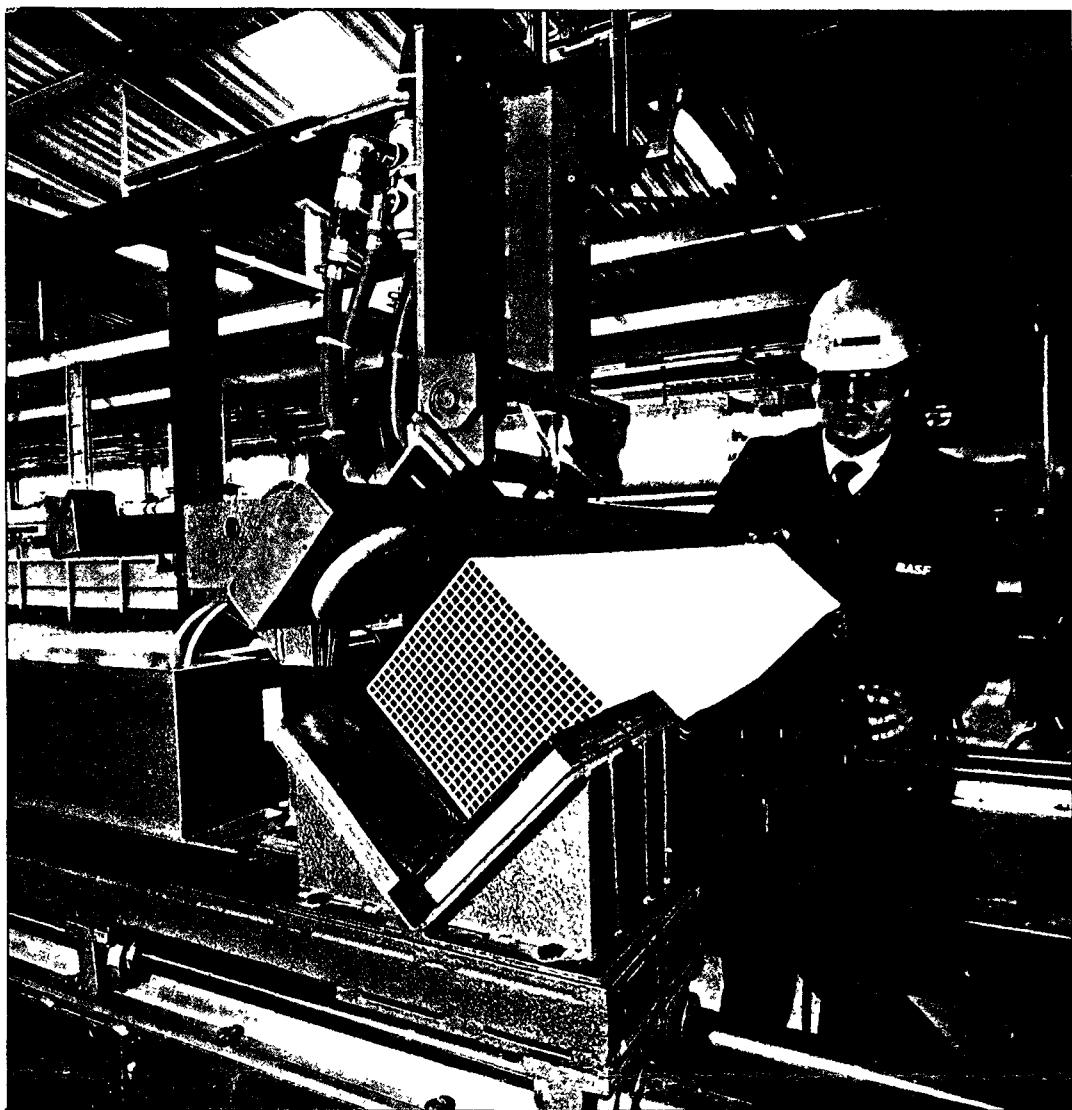
이 工程에 使用되는 觸媒는 티타늄, 바나듐, 鐵, 지올라이트 및 活性炭을 基底로 한 여러가지 種類가 開發되었다. 암모니아에 의한 窒素酸化物의 還元反應은 아주 높은 效率의 量論的인 量으로 進行되기 때문에 未反應암모니아가 放出되는 危險을 工場의 運轉에 對備할 必要가 없다는 것은 多幸한 일이라 할 수 있다. 一般的으로 이 工程에 使用되는 암모니아의 量은 量論的으로 아주 적은 偏差를 가지고 運轉되며 NO<sub>x</sub>含有量의 80~90%程度를 還元할 수 있다.

煙道ガス중의 不純物의 특히 石炭燃料를 使用하는 境遇의 不純物은 이 工程에 不利한 影響을 미칠 수 있다. 플라이애쉬중의 2酸化黃과 重金屬은 어떤 觸媒에 대한 害毒이 될수 있는데 2酸化黃은 觸媒위에서 3酸化黃으로 酸化되고 이것이 암모니아와 反應하여 암모늄바이설페이트의 堆積物을 形成할 수 있다. 硅素는 특히 소위 웨트보텀퍼네이스(Wet bottom furnace)와 연결되어 있는 SCR유니트에 있어서 애쉬(ash)의 再循環으로 플라이애쉬중의 害毒性物質이 濃度가 높아지는 結果가 되기 때문에 特別한 問題가 된다는 것이 立證되었다. 플라이애쉬의 粒子는 觸媒를 磨耗하거나 막히게 할 수 있다. 이 問題點은 특히 SCR觸媒의 成分組成과 反應塔내에 그들의 堆積物이 쌓이게 하는데 影響을 미치는 것이다. 티타니아(TiO<sub>2</sub>)와 지올라이트觸媒는 2酸化黃의 害毒에 대한 感受性이 적은편이지만 Shell and Uhde工程을 포함한 어떤 시스템에 있어서는 煙道ガス가 橫斷床(Transverse bed)을 통과하는 대신 觸媒의 平板 사이로 通過하는 側流式 反應塔을 使用하고 있다. 그러한 大部分의 境遇는 開放構造의 벌집형 모놀리식의 觸媒(Open-Structured honeycomb-type monolithic Catalyst)를 使用하므로서 滿足스러운 結果를 얻고 있다. 觸媒를 選擇하는 問題는 각 施設의 個別的인 環境에 따라 依存하게 된다.

燃燒制御의 옵션과 比較하여 觸媒에 의한 選擇的 還元方法의 短點은 그의 費用이 높다는 것이다. 現在 使用하고 있는 여러가지 施設物에서 實質的으로 經驗을 한 獨逸에

서는 電力費가 約 5%정도 높다는 것이 推定되었다. SCR유니트에 대한 全體的인 費用의 約 50%는 觸媒로 인한 費用이기 때문에 觸媒의 活性度나 壽命을 改善하기 위하여 그의 成分조성의 設計를 最適化하는데 매우 많은 신경을 쓰고 있는 것이다. 美國의 主要 觸媒製造業體인 W.R. Grace & Co.社가 開發한 컴퓨터모델은 모놀리식의 바나디아-티타니아 觸媒의 構造를 새로운 多孔性構造로 하므로서 이 觸媒의 容量的 活性度가 50%까지 改善될 수 있다는 것을 밝혀냈다. 그러나 이 觸媒는 構造的인 性質때문에 既存의 티타니아로 構造物을 만들기가 어려우므로 실리카로 대신 支持物을 만든 다음 5酸化바나듐을 附着시키기전에 티타니아로 被覆할 必要가 있었다. SYNOX라고 하는 새로 開發된 觸媒는 전에 使用했던 在來式 바나디아-티타니아觸媒에 비하여 活性度는 50%이상 높아졌지만 密度는 約 절반정도로 줄었으며 反應塔의 體積도 約 33%程度로 縮小되고 觸媒의 壽命도 길어진 것인데 이러한 複合的인 效果는 結果的으로 1톤의 NO<sub>x</sub>를 除去하는데 所要되는 全體的인 費用을 約 60%程度 節減시켜 줄 것으로 期待되는 것이다.

石炭을 전용으로 使用하는 發電所에 대하여 과거 煙道ガス處理 시스템으로 SCR유니트를 設計하여 사용한 것은 運轉상의 長點이 있었다. 그러나 가스點火式燃燒爐나 또는 高溫에서 黃酸化物을 吸收하는 시스템을 使用하고 있는 燃燒爐로부터 나오는 低黃煙道ガ스를 處理하기 위하여 이 SCR유니트를 使用하려고 한다면 煙道ガ스는 SCR유니트에 알맞게 冷却한 다음 다시 적당한 溫度로 높여주기 위하여 再加熱되어야 하므로 이것은 相對的으로 運轉溫度가 낮은 것이 短點이다. Engelhard社는 热交換器를 使用할 必要가 없이 約 1,000°C에서 運轉을 할 수 있는 지올라이트를 基底로 한 觸媒에 관하여 研究를 하고 있다. 在來式 脫NO<sub>x</sub>觸媒는 1,000°C에서 암모니아의 酸化를 促進시켜주는 傾向이 있다. Norton社는 이미 지올라이트를 基底로 한 觸媒를 市販하고 있는데 링타입이나 벌집모양으로 되어 있으며 運轉溫度는 200~520°C의 範圍로 되어 있다. 最近에 이 會社는 캘리포니아州의 Brea에서 Unocal社가 運營하는 3.9MW容量의 热併合發電設備중 热回收보일러의 업스트림인 高溫의 가스터빈배기ガス에 이 觸媒를 使用하였는데 成功的인



Manufacturing monolithic honeycomb flue gas denitrification catalyst at BASF. These elements measure 150 x 150 mm x up to 1.2 m and may be from 20 to 35 channels square, depending on the dust loading in the gas.

結果를 얻었다는 報告를 하였다. 處理後 排氣가스중의 NO<sub>x</sub>含量은 9ppmv 이 하로 一定하게 維持되었으며 암모니아의 漏泄量은 10ppmv 이 하로 SCAQMD의 要求條件과 一致하였다.

BASF社는 自社의 工程을 使用하는 同時に 觸媒의 製造業體라는 두가지 位置를 차지하고 있는 唯一한 會社이다. 따라서 BASF社는 長期間의 直接 運轉을 해본 經驗을 背景으로 이 工程에 대한 集中的인 研究開發을 할 수가 있었다. 이 工程은 1975年이래 75

基의 窒酸工場에 設置되었는데 最近 이 會社는 燃燒가스의 還元에 有力한 다른 條件의 工程을 開發하였다. BASF社 Ludwigshafen에 있는 自社의 發電所를 運轉하고 있는데 現在 煙道ガス를 淨化하기 위하여 이 工程을 使用하고 있다.

窒酸工場의 테일가스還元에 使用하기 위하여 本來 開發한 觸媒는  $\alpha$ -알루미나를 支持物로 한 5酸化바나듐으로 構成되어 있었다. 이 觸媒는 運轉條件이 좋은 裝置에서 使用할 境遇는 耐用年數가 10年이 넘는 매우 優秀한 結果를 나타냈다. 이 會社는 活動性의 原理가 5酸化바나듐과 다름없으나 支持物로서는 2酸化티타늄이 優秀하다는 것을 최근에 確認하였으며 별집構造의 바나디아-티타니아觸媒를 보일러의 煙道ガス시스템에 使用하고 있다. 2酸化티타늄의 주된 利點을  $TiO_2$ 가 많은 量의 암모니아를 吸收하는 性質이 있으므로 만일 窒素酸化物의 流量이나 濃度가 커지는 갑작스런 變動이 있더라도 즉시 對處될 수 있다는 것이다.  $TiO_2$ 支持觸媒는 Ludwigshafen에 있는 窒酸工場의 테일가스 處理施設에서 試驗중에 있다.

美國의 DOE社가 出資하고 EPRI와 共同으로 主管하는 한 프로젝트에서 Southern Company Services社는 플로리다주에 있는 Pensacola에 있는 Gulf Power社의 工場에서 각각 2.5MW容量에相當한 煙道ガス를 處理하는 反應塔 3基와 0.2MW容量에 상당한 反應塔 6基로 構成되고 黃含量이 높은(3% S) 石炭을 燃料로 使用하는 實驗用 SCR設備의 煙道ガ스에 對하여 9個의 觸媒供給社(美國 3, 유럽 2 및 日本 2)가 供給한 觸媒의 性能을 實際로 試驗해 보기로 하였다. 그러나 이 施設은 1993年末까지 運轉할 準備가 갖추어지지는 못할 것이다.

## ○ 觸媒에 의한 還元

소문에 의하면 Radian社는 車輛의 排氣ガス를 淨化하는데 使用하는 觸媒와 類似한 貴金屬觸媒를 가지고 實驗을 해오고 있다. 煙道ガ스중의 遊離酸素를 完全히 없애기 위해서는 再燃燒裝置(Afterburner)에서 소량의 天然가스나 디젤오일을 燃燒시킬 必要가

있다. 이때 水素와 1酸化炭素가 發生하게 되는데 이것이 觸媒를 通過할때 煙道ガス중의 窒素酸化物을 還元시켜준다. 이 가스가 排出되기 전에 1酸化炭素의 酸化를 完全하게 하기 위해서는 第2의 觸媒가 必要하게 될수도 있다. 디젤발전기와 가스點火式 燃燒爐 그리고 가스點火式 보일러에 대한 試驗에서 하이브리트 低NO<sub>x</sub>(Hybrid Low NO<sub>x</sub>)시스템은 그의 이름이 의미하는 바와 같이 NO<sub>x</sub>의 還元程度가 95~99%로 매우 높은 效率을 나타냈다.

酸化窒素는 北海道大學이 開發한 銅-지올라이트觸媒위에서 酸素의 存在하에 炭化水素에 의하여 還元될 수 있다는 것이 日本으로 부터 報告되었다. 각각 1,000ppm의 프로필렌과 酸化窒素로 構成된 가스混合物의 轉化率은 300~400°C의 溫度에서 80%에 到達하였다. 이 工程의 效率은 0.8~2.0%의 酸素濃度에서 가장 높았다는 것이 報告되었다.

이 新 觸媒는 원래 自動車用으로 使用하는 高價의 貴金屬觸媒에 대한 代案으로서 構想된 것이었으나 어느날 Radian社가 그 分野의 技術을 침범하여 產業廢ガス에도 利用될 수 있도록 開發할 可能性이 있다는 것을 상상할 수 있는 것이다.

## ○ SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub>의 複合除去工程

天然ガス로 부터 나오는 2酸化黃과 微量의 3酸化黃을 除去하기 위한 集中的인 技術開發은 DeNO<sub>x</sub>工程의 技術開發보다 훨씬 먼저 始作하였는데 그것은 黃酸化物에 의한 汚染이 더 오랫동안 公衆的으로나 法律的인 問題가 되었기 때문이다. 汚染物質의 排出量을 줄이는데 利用할 수 있는 여러가지 工程들이 많이 나왔지만 없어져 버린 工程도 많았다. 天然ガス에는 黃酸化物과 窒素酸化物이 함께 나오는 일이 가끔 있기 때문에 가장 經濟的이고 費用을 節減할 수 있는 方法으로서 黃酸化物을 制御하는데 適合한 工程을 만들거나 窒素酸化物과 함께 制御할 수 있는 工程으로 統合시켜 보고자 하는 많은 努力이 있었다. 이러한 問題를 다루는 記事들은 몇가지 方法을 言及해보는 程度에 不過한 것이다.

## ○ 乾式工程

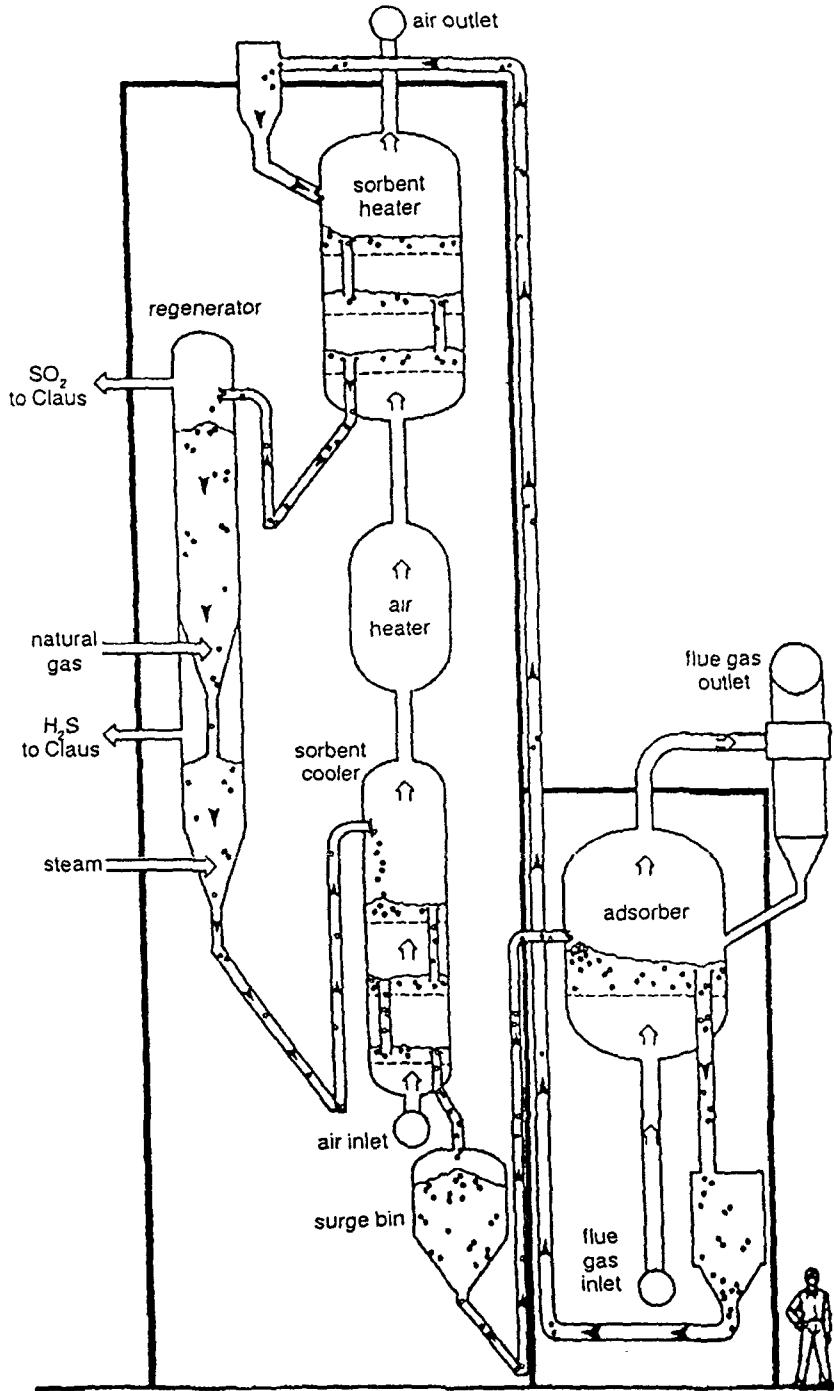
窒素酸化物의 還元結果와는 서로 다르지만 黃成分은 그것이 어떤 形態로 存在하던지 大氣로 排出되기 전에 煙道ガス로 부터 除去되어야 하므로 이를 위한 技術이 開發되어 왔으며 現在도 低NO<sub>x</sub>燃燒制御와 連繫하여 除去하는 方法을 開發하고 있다. 開發되고 있는 方法의 예를 보면 石灰石粉末을 石炭燃料에 添加하거나 燃燒참바에 별도로 注入해 주는 方法이다. 窒素酸化物의 制御를 위하여 石炭과 石灰石의 混合物을 多段式으로 注入되는 空氣와 함께 燃燒할 수 있도록 改造한 싸이클론식 버너의 試驗이 美國 일리노이 州에 있는 Southern Illinois Power社의 Marion工場에서 Trans-Alta 資源開發會社에 의해서 進行중에 있다. 이 工程은 최소한 黃含量의 70%가 除去되고 NO<sub>x</sub>放出量을 150ppm 이하까지 抑制할 수 있을 것으로 期待되는 것이다.

美國의 化石에너지 研究所도 한 工程을 開發하였는데 이것은 94%의 消石灰와 6%의 尿素로 構成된 混合物을 燃燒爐의 高溫部位에 注入하는 方法을 使用한 것이다. 이 工程은 窒素酸化物의 70%를 還元하고 黃酸化物의 約 50%를 除去할 수 있는데 新設工場의 標準成績으로는 만족스러운 것이 못 되지만 舊工場을 改裝하는 프로젝트에는 適切한 結果라 할 수 있다.

SO<sub>x</sub>와 NO<sub>x</sub>를 綜合的으로 處理하는 方法으로 壓力스윙식 吸收法이 提案되기는 하였지만 이것은 實際로 방대한 容積의 煙道ガス를 取扱할 必要가 있기 때문에 매우 부담스러운 方法이다.

煙道ガス중의 窒素酸化物과 2酸化黃을 모두 處理할 수 있는 工程으로서 商業的으로 成功되어 나오게 될 한 統合的 乾式工程이 現在 Ohio Edison社의 Niles 發電所에서 本格的인 規模의 示範工場으로 建設되고 있다. 美國 DOE社와 公立에너지연구협회의 出資와 支援을 받고 있는 NOXSO社는 MK-Ferguson社와 W.R. Grace社의 協力으로 약 120°C로 冷却되어 나오는 石炭專用 보일러의 煙道ガス로 부터 窒素酸化物과 2酸化黃을 모두 吸

Fig. 3: NOXSO Process



收하는데 炭酸나트륨을 浸透시킨(최종 Na含量을 3.5%Wt. 程度로 浸透시킴) 알루미나球를 使用하는 工程을 開發하였다(Fig. 3). 이 알루미나球는 吸收部位로 부터 나와서 히터로 들어가는데 여기서 그들은 650°C로 加熱된 空氣와 接觸된다. 窒素酸化物은 알루미나球로 부터 떨어져나와 空氣스트림에 실려 나가는데 이 空氣스트림은 보일러에 다시 送入되어 燃燒用 예열공기로 使用된다 窒素酸化物은 보일러내의 NO<sub>x</sub>濃度가 安定狀態의 平衡이 이루어지도록 還元部位의 火焰에서 分解되거나 추가적인 窒素酸化物의 形成이 抑制된다.

히터에서 나온 吸收劑(알루미나球)는 再生塔으로 들어 가는데 여기서 黃成分(주로 黃酸나트륨으로 存在)은 윗쪽으로 흐르는 메탄스트림에 의하여 2酸化黃이나 黃化水素로 還元된다. 이 還元狀態의 黃成分이 들어 있는 가스는 Claus工程에 의한 黃回收工場으로 보낸다. 再生塔내의 底部에 黃化나트륨이 存在하게 될때는 스팀으로 불어서 黃化水素로 置換하여 제거하고 알루미나球는 豫熱器로 들어오는 空氣에 의하여 冷却된 다음 吸收塔으로 되돌아 간다. 이 工程은 2酸化黃의 放出量을 92.8%(年間 17,636t에 1,277t으로)까지 그리고 NO<sub>x</sub>를 70%(年間 2,433t에서 730t으로)까지 減縮시킬 수 있을 것으로 期待된다.

## ○ 濕式스크러빙

世界에는 소위 “2중알칼리工程”이라고 하는 濕式스크러빙 법에 의한 煙道ガス의 脫黃 시스템도 꽤 많이 使用되고 있는데 여기서 使用되는 吸收劑는 石灰石이나 石灰石슬러리를 基底로 하고 있다. 添加劑를 使用하여 窒素酸化物에 대한 吸收能力을 높이려는 많은 努力を 하였는데 Fe(II)-EDTA錯化合物과 같은 金屬킬레이트化合物은 아주 有希望한 結果를 나타냈다. 오스트리아의 Christion Doppler Laboratory가 考案한 한 工程은 強力한 酸化劑인 6價크롬을 2酸化黃과 NO<sub>x</sub>의 吸收와 酸化에 使用하였다. 再生工程은 窒酸이 蒸溜되어 나가고 黃酸으로 부터 3價크롬의 沈澱物이 遠心分離되며 그리고 電解에

의하여 다시 6價크롬으로 轉換시키는 過程이 包含되어 있기 때문에 상당히 귀찮은 것 이었다. 重크롬산염은 腐蝕性이 크고 發癌性이 있기 때문에 부적당한 物質인데도 사람들이 이러한 시스템을 생각하게 되는 것은 窒酸酸化物을 水溶媒에 吸收시킬 수 있는 좋은 方法을 아직도 찾아내지 못했다는데 그 原因이 있는 것이다.

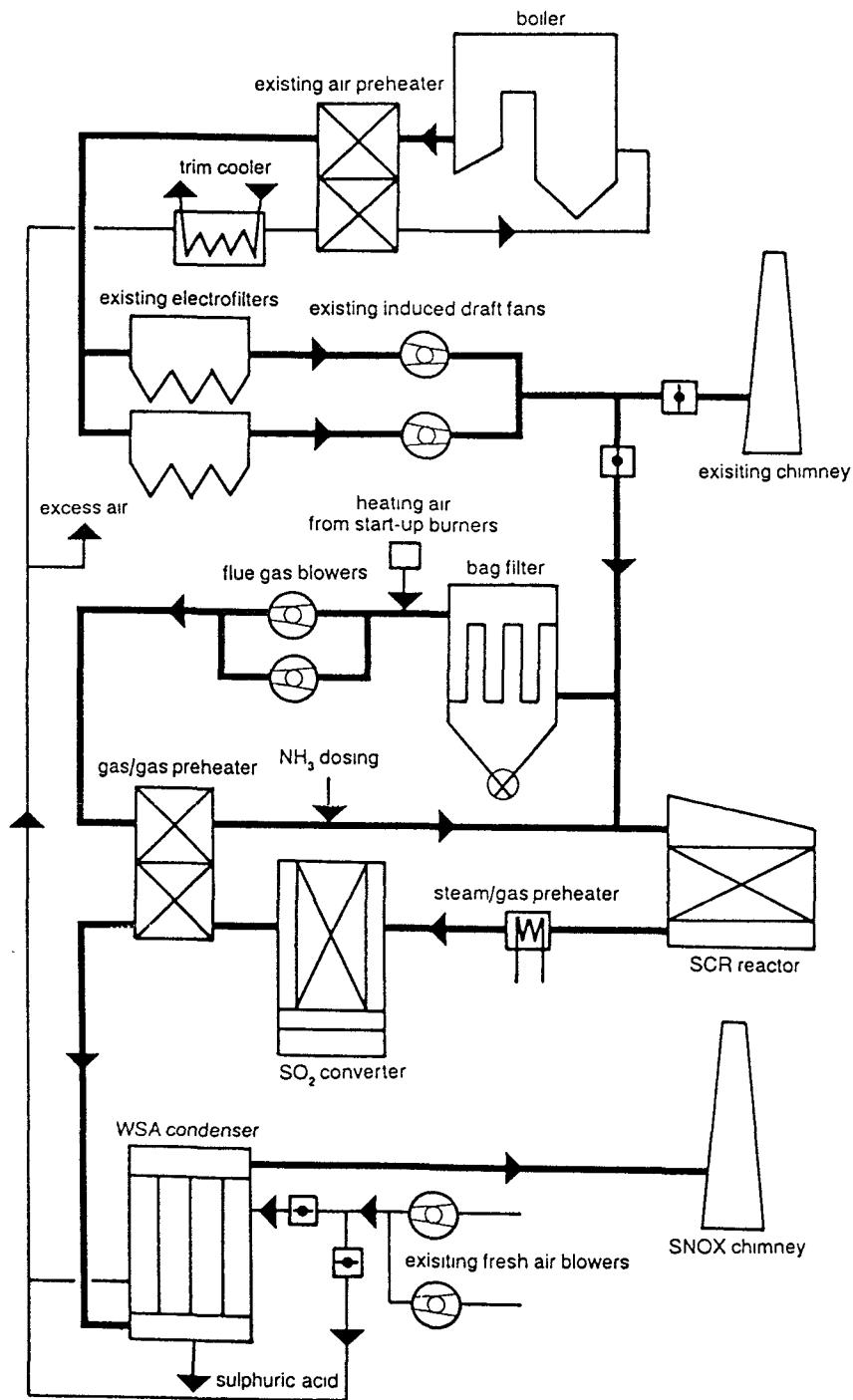
캘리포니아大學에 있는 Lawrence Berkeley Laboratorg의 研究員들은 黃燐과 石灰石 슬러리를 使用하는 工程을 提供하였는데 이 工程도 별로 색다른 점이 없었다. 煙道가 스중의 酸素는 黃燐과 물을 接觸하게 되면 오존을 形成하는 것이 明白하며 이것이 NO<sub>x</sub> 와 2酸化黃을 酸化하므로 結果的으로 理論的인 面에서는 NPK肥料가 되는 것이다. 정말로 黃燐을 使用하는 시스템이나 이러한 어떤 部分이 있다면 어떤 일이 일어날지 뜻밖에 火災가 잘 일어나는 乾燥期가 나타났다고 말할 수는 없어도 내림침작은 할 수 있는 것이다.

## ○ SCR/FGD工程의 組合

2酸化黃과 窒素酸化物을 綜合的으로 處理하는 施設의 大部分은 몇가지 알려져 있는 煙道가스의 脫黃施設에다가 SCR유니트를 조합하여 使用하고 있는데 이것은 형편에 따라 전혀 놀라운 것이 아니다. 이 工程은 費用이 좀 비싸지만 모험성이 없고 性能이 立證되었으며 信賴性이 있기 때문이다. 여기서 실제로 挑戰해야 할 重要한 것은 각 過程들이 必要로 하는 裝置의 數가 가장 적고 不利하게 할 수도 있는 에너지條件의 原因을 최소화함과 同時에 商品性이 없는 副產物이나 廢棄할 때 많은 費用이 들수 있는 液體流出物 또는 固體殘渣가 나오지 않게 하는 등 運轉條件이 가장 좋은 方式으로 두 工程을 統合公正(Integrated Process)으로 만드는 것이다.

이들 基準의 모두는 아니더라도 몇가지 基準에 適合한 것으로 생각되는 두 工程이 있는데 이들은 Haldor Topsøe社의 SNOX工程과 Lurgi, Lenties 및 Degussa社의 DESONOX工程등이다. 兩工程은 모두 窒素酸化物의 還元에는 SCR유니트를 使用하였으며 2酸化黃

Fig. 4: SNOX Plant at Vendsyssel

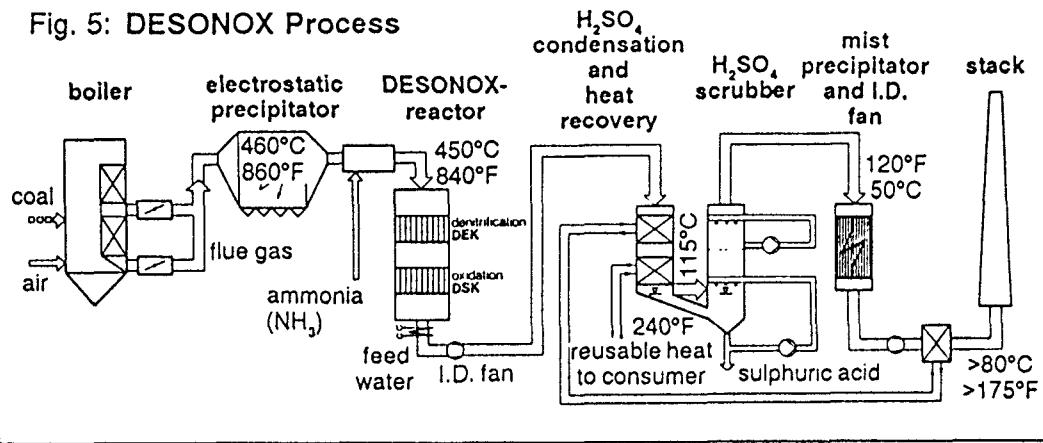


을 除去하고 有用한 黃成分을 回收하는데는 각기 오너의 濕式 觸媒作用에 의한 黃酸技術을 使用하였다.

本格的인 規模의 SNOX工場(305MW)을 最初로 建設한 것은 덴마크의 Jutland에 있는 Vendsyssel發電所이었으며 美國의 Ohio Edison社의 Niles工場에서는 DOE社가 出資하고 ABB 첨버스션엔지니어링社가 試驗運轉을 하고 있다. 이 工程은 Fig. 4에 나타냈다. 테 플론으로 被覆한 유리섬유를 使用하여 만든 필터뼈으로 여과하여 約 5~10mg/Nm<sup>3</sup>정도 粉塵이 殘留되어 있는 煙道가스는 Liungstrom의 回轉式 標準豫熱器에서 約385°C로豫熱된 다음 SCR유니트用(NO<sub>x</sub>處理用)으로 암모니아를 混合하고 그리고 2酸化黃의 酸化를 위해서는 空氣와 混合되어 모놀리식 벌집모양의 觸媒를 通過하게 된다. 다음 이 가스는 스텁/가스 히터를 通過하여 2酸黃콘버터로 들어 간다. 마지막으로 이 가스는 유리관이 수직방향으로 들어 있는 WSA콘덴서를 통하여 黃酸이 凝縮되고 約 40°C로 冷却된 다음 貯藏된다. 테일가스용 턱트는 라이닝으로 保護되었으며 黃酸化物의 凝縮으로 인한 損傷에 對備하여 耐酸性 벽돌로 축조하였다.

이 DESONOX工程은 獨逸의 Stadtwerke Münster가 所有하고 있는 地域暖房/熱併合發電所의 示範工場에서 完璧한 試驗을 하였으며 같은 敷地내에 있는 第2工場은 곧 서비스로 들어가게 되어 있다. 새로운 工場을 위한 이 工程의 排列은 Fig. 5에 나타낸바와 같다. 全體的인 排列은 大體的으로 SNOX工程과 類似한 것인데 SCR유니트는 중간 加熱過程이 없이 가스가 SCR유니트에서 SO<sub>2</sub>酸化觸媒로 直接 通過할 수 있도록 同一한 反應塔의 셀에 그들을 設置할 수가 있기 때문에 高溫으로 運轉할 수가 있다는 것이 主要 差異點이며 그리고 凝縮部門의 設計도 SNOX工程에서와 같이 燃燒用 空氣를 單純하게豫熱해 주는 것이 아니고 테일가스도 再加熱해 주는 스크러빙部門의 热交換器가 갖추어져 있다는 것이 다르다. 靜電氣式 필터는 테일가스를 再加熱하여 排出하기 前에 테일가스에 浮遊狀態로 들어있는 酸미스트를 除去하는데 使用된다. 이 裝置를 使用한 示範工場은 NO<sub>x</sub>放出量을 80%까지 그리고 SO<sub>2</sub>放出量을 94%까지 줄일 수 있었다.

Fig. 5: DESONOX Process



窒素酸化物에 의한 環境의 汚染을 防止하는 것은 現在 方대한 일거리가 되고 있다.

本文은 이러한 큰 課題에 비하여 겉만을 긁적거려 본 것에 不過하였으나 이 分野의 많은 技術活動에 작은 아이디어라도 보탬이 되리라 생각한다. 제한된 紙面에 詳細한 說明은 不可能하였으나 個別工程에 대한 좀더 詳細한 内容을 紹介할 수 있는 機會가 있기를 提議한다.

