탈질 기술 (De-NO_X Technology)

조 성 수
한국중공업주식회사
기술연구원 / 과장

1. 머리말

인류는 생활수준의 향상과 쾌적한 분위기 하에서 삶을 영위하려는 욕구의 증대로 과거로부터 현재에 이르기까지 사회, 경제, 문화 등 모든 영역에서 끊임없는 변화와 발전을 거듭해 왔다. 그러나 자연의 자정능력 한계를 벗어난 급속한 산업화로 환경 파괴는 가속화되고 있으며, 아울러 오염 물질의 배출에 의한 환경파괴는 전 인류, 전 세계적인 문제로 대두되고 있다. 현재 우리가 당면하고 있는 환경오염 문제에는 여러 가지가 있지만 그 중에서도 중요한 것의 하나가 대기오염 문제이다. 이러한 문제에 대하여 적절한 통제 및 관련산업의 기술개발 없이는 인류의 삶 자체가 심각한 위협을 받게 될 것이다.

대기 오염 물질 중에 포함되어 있는 질소산화물(NO_X)은 분진이나 유황산화물(SO_X)과 마찬가지로 주로 연료의 연소과정에서 배출되는 대기 오염 물질이다. 질소산화물은 NO, NO_2, N_2O, N_2O_3, N_2O_4, N_2O_5 등 대기중에 상당한 양이 존재하나 대기 오염에 영향을 미치는 입장에서 중요도에 따라 종래에는 일산화질소(NO) 및 이산화질소(NO_2)의 총칭으로 질소산화물을 NO_X라고 표기하고 있으나 최근에는 일산화이질소(N_2O)도 대기 상층부에서 반응하여 오존(Ozone)층을 파괴한다는 사실이 밝혀짐에 따라 NO_X에 포함시키고 있다.

질소산화물을 환경오염물질로 분류하는 이유는 인체의 호흡기 계통 및 식물 성장에 직접적인 영향을 주고 있으며, 광산화물과 같은 2차 오염물질을 생성하고, 산성비의 원인을 제공하여 생태계에 영향을 미치고, 빛의 흡수로 인한 스모그(Smog)현상을 유발한다. 질소산화물의 제거기술은 연료의 연소설비에 대한 설계에 있어 중요하게 고려되어 발생원으로부터 배출되는 가스중의 분진농도와 조성, 유황산화물(SO_X) 농도, NO_X의 제거효율 등이 고려되면서 기술발전이 진행되어 왔으며, 여기에서는 가장 큰 배출원인 화력발전소를 중심으로 연료의 연소과정에서 발생하는 질소산화물의 발생기구와 다양한 저 NO_X 연소기술 및 배연 탈질 기술들 중 주요 기술들을 소개하고자 한다.

2. 국내외 발전소의 NO_X 배출허용 기준

2.1 해외 발전소 NO_X 배출허용 기준

미국, 일본, 이탈리아 등 주요 선진국의 발전소에 대한 NO_x 배출허용 기준은 기존 발전소와 신규 발전소로 구분하여 기준치를 다르게 적용하고 있을 뿐만 아니라 발전소의 가동년도, 보일러의 용량, 연소방식 등에 따라서 다르게 적용하고 있음이 국내의 경우와 차이가 있다.

미국의 배출기준은 동북부와 같이 오존 이동이 심한 지역은 NO_x 농도 규제를 강화하는 등 지역적 환경 오염 정도에 따라서 다르게 적용하고 동일 발전소 내에서도 총량 규제를 적용하여 보일러의 부하변동에 따른 평균농도의 적용 및 각 보일러에 배출 농도를 다르게 운용할 수 있도록 함으로써 NO_x 저감 시설의 설치 및 운영상의 비용을 절감할 수 있도록 기준을 적용하고 있다.

일본의 배출기준은 국가에서 정한 기준치가 있고 각 지역의 환경오염 정도에 따라 지역과 발전소가 합의하여 강화된 지역 기준치가 적용되고 있어 미국의 경우보다 강화된 규제치의 적용으로 저 NO_x 연소기술과 배연탈질 기술을 동시에 적용해야 규제치를 만족할 수 있는 것으로 판단되나 보일러의 설치년도 및 연소 방식에 따라 기준치를 다르게 함으로써 기존의 여건을 인정해 주고 있다.

이탈리아의 NO_x 규제 기준치는 신설 발전소의 경우 용량이 500MW 미만에서는 사용연료의 종류 및 지역에 따라 기준치를 달리하고 500MW 이상에서는 기존의 경우와 같은 기준치를 적용하고 있다.

(단위:PPM)

	일 본	이탈리아		
		50-299MW	300-499MW	500이상
고체연료	200	650	650-200	200
액체연료	130	450	450-200	200
기체연료	60	350	350-200	200
비 고	설치년도, 지역조례에 따라 규제 기준치가 다름	기존 발전소, 지역 기준치를 다르게 적용함		

2.2 국내 발전소 NO_x 배출허용 기준

국내의 경우는 사용연료를 고려하여 규제치를 적용하고 있으며 대기환경보전법 시행규칙에 규제기준 강화를 예고하고 있으나, 배출원의 설치년도를 고려하고 있지 않고 있으므로 기존 배출원의 NO_x 저감을 위해서는 시설의 수명과 NO_x 저감시설 설치 및 운영비용을 고려하여 경제적 손실을 최소화 할 수 있도록 해야 한다.

설 비	현 재	1991. 1
액체연료 사용시설		
- 발전용 내연기관	1,400(13)ppm 이하	950(13)ppm 이하
- 기타 시설	250(4)ppm 이하	250(4)ppm 이하

설 비	현 재	1991. 1
고체연료 사용시설	350(6)ppm 이하	350(6)ppm 이하
기체연료 사용시설(발전시설) - 발전용 내연기관 - 기타 발전시설	 500(13)ppm 이하 400ppm 이하	 500(13)ppm 이하 400ppm 이하
기타 시설	200ppm 이하	200ppm 이하

* ( )는 O_2 vol% 기준

3. NO_X의 발생 기구(Mechanism)

3.1 Thermal NO_X

연소공정에서 NO_X의 생성은 종종 반응에 참여한 질소의 기원에 의해서 설명된다. 대기의 공기로부터 기원하는 N_2가 반응하여 생성한 NO_X는 Thermal NO_X와 Prompt NO_X로 구분되어지는데 Prompt NO_X는 무시할 수 있는 작은 양으로 알려지고 있으며 연소후 공기의 N_2로부터 생성된 NO_X의 대부분은 Thermal NO_X라 판단할 수 있다.

Thermal NO_X는 Zeldovich에 의해 묘사되었고 뒤에 확장된 Zeldovich 기구(Mechanism)라는 반응과정에 의해 분자 또는 원자상태의 질소가 산소, 원자상태의 산소 또는 수산기(OH)에 의해 산화되어 생성되는 것으로 일련의 반응과정은 높은 활성화에너지로 인해 반응온도에 따른 지배를 받게 되어 1530℃ 이상에서 Thermal NO_X의 생성이 급격하게 증가하게 된다.

$$NO_2 + O \leftrightarrow NO + N$$
$$N + O_2 \leftrightarrow NO + O$$
$$N + OH \leftrightarrow NO + H$$

N_2, O_2, 아르곤(Argon)의 가열된 혼합물의 실험을 통하여 NO_X의 생성에 관한 다음과 같은 식을 제안하였다.

$$[NO] = K_1 e^{(-k2/T)} [N_2] [O_2]^{1/2} t$$

[ ] = mol fraction
T = 온도
t = 시간
K_1, K_2 = 상수

이 식으로부터 시간, 온도, 그리고 N_2, O_2의 농도를 줄임으로써 Thermal NO_X가 감소될 수 있다는 것을 알 수 있다. 이 식에서 온도가 지수라는 사실은 Thermal NO_X의 제어에 있어 중요한 인자임을 알 수 있으며 Zeldovich 기구(Mechanism)는 연소후의 영역에서 Thermal NO_X를 예측할 수 있다.

3.2 Prompt NO_X

Fenimore는 화염영역에서 발생하는 NO_X를 묘사하기 위해 Prompt NO_X라는 말을 만들었다. 화염영역에서 생성되는 NO_X는 공급되는 산소에 따라 변화되나 Zeldovich 반응에서는 화염영역 내에서의 잔류시간(Residence time)이 매우 짧아서 생성되는 NO_X의 평가가 부적절하기 때문이다.

Prompt NO_x의 생성에 대한 연료-과잉(Fuel-rich)과 공기-과잉(Air-rich)이 연소에 미치는 영향은 확산화염(Diffusion Flame)과 예혼합화염(Premixed Flame)으로부터의 NO_x형성에서 알 수 있다. 그림1에서 나타난 것처럼 예혼합화염(Premixed Flame)은 모든 공기와 모든 연료가 섞이기 때문에 그림2와 같이 NO_x 배출량은 Prompt NO_x의 종 모양의 그래프 특징을 보여주고 있으며, 확산화염(Diffusion Flame)에서는 연료와 공기가 따로 도입되어 분사되어 난류에 의해 혼합된다. 혼합 전에 연소불꽃의 형성이 완결되므로 총 연료/공기 혼합비는 공기가 많음에도 불구하고 NO_x 배출량은 감소하지 않고 있다. 이것은 연료분사에 의한 연소에 있어서 화염영역이 결코 산소가 많이 존재하지 않음을 의미하고 있다. Takahashi는 2개의 분리된 연소실험을 통하여 그림 2의 C1+C2를 결합하여 동일한 화학양론에 따른 연소과정의 A 또는 B보다 낮은 NO_x인 점 C를 생성할 수 있음을 보여주고 있다.

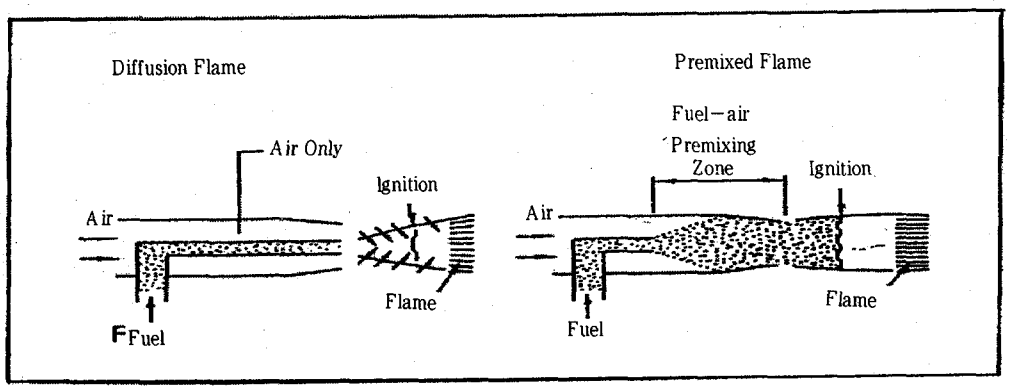


그림 1 확산화염(Diffusion Flame)과 예혼합화염(Premixed Flame)과정

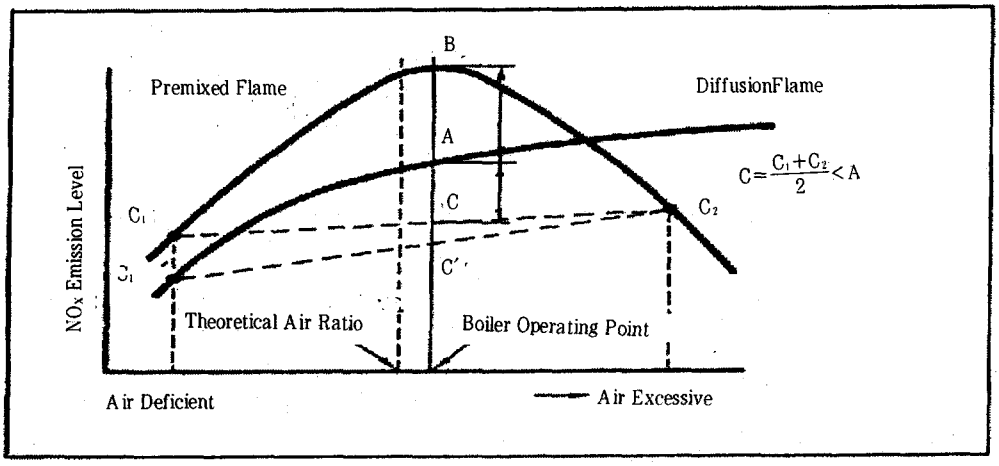


그림 2 확산화염(Diffusion Flame)과 예혼합화염(Premixed Flame)에서의 공기비에 대한 NO_x 생성치

3.3 Fuel NO_x

화석연료에서 유기적으로 결합된 질소 화합물인 연료-질소(Fuel-nitrogen)가 연소과정에서 반응하여 생성한 NO_x는 Fuel NO_x로 구분되며 연소로부터 형성되는 NO_x의 발생에 지배적인 영향을 미치고 있다. 그림 3은 연료-질소가 증가할수록 NO_x의 전화율은 감소하지만 총 Fuel NO_x의 생성량은 증가하고 있음을 보여주고 있다. 그림 4는 다양한 석탄에 대한 실험 결과로 연료-질소는 Fuel NO_x의 생성에 중요한 인자라는 사실을 나타내고 있으나 연료-질소와 Fuel NO_x 사이에 뚜렷한 관계는 보이지 않고 있다. 이러한 연료-질소의 전화율에 대한 설명을 그림5에서 제시하고 있는데 Fuel NO_x는 연료-산소/질소의 비율과 상관관계를 이루고 있음을 나타내고 있는데 이는 연료에 결합된 산소 또는 어떤 다른 연료 특성이 연료-질소가 Fuel NO_x로 변화하는 전환율에 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

또한 Fuel NO_x의 생성에 관한 다양한 실험을 통하여 연소설비의 설계에 영향을 주는 연료-질소 전환의 가장 중요한 특성은 기상에서 연료-질소 화합물과 반응하는 산소의 유용성과 관계가 있음이 파악되었다. 즉 NCH과 NH_3처럼 석탄입자로부터 방출되는 화합물은 비교적 불안정하여 과잉연료(Fuel-rich) 상태하에서는 해롭지 않은 N_2로 변환되거나 과잉공기(Air-rich) 상태에서 NO로 변환되는 것이다. 이러한 결과를 이용한 연소기술이 Air Staging 기술로서 첫째-단(First-stage)에는 연소에 불충분한 공기를 제공하여 연소한 직후, NO의 생성으로 이어지는 후속 반응을 억제하고 둘째-단(Second-stage)을 통해 공기의 균형을 이루면서 진행시키게 되는데 이상적인 공기는 첫번째 단의 기체상태를 유도하는데 필요한 온도를 발생시키기에는 충분하고 NO의 생성반응으로 이행하기에는 불충분한 산화제를 공급하는 것이다.

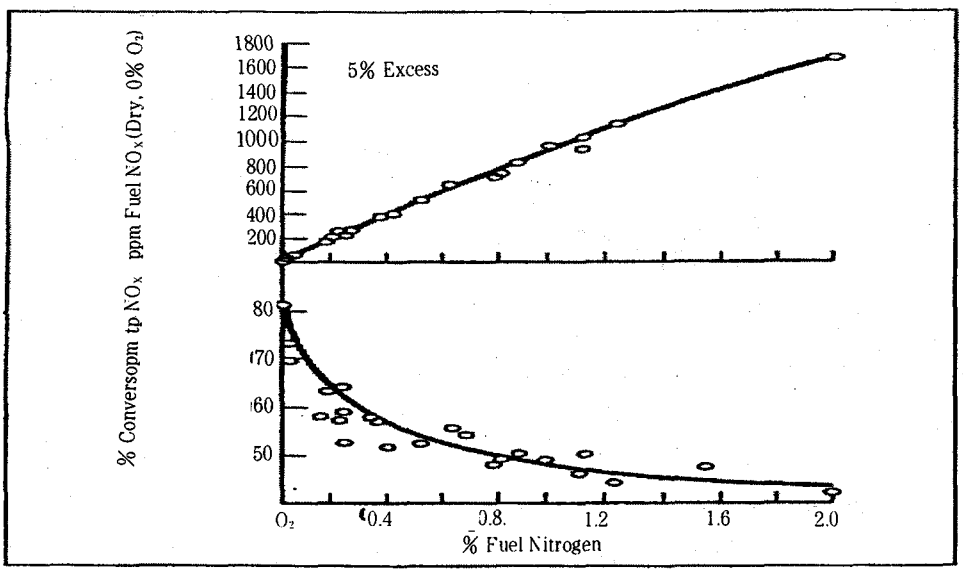


그림3 연료-질소에 대한 Fuel NO_x의 생성 및 전환율 (Liquid Fuels)

그림 6은 다양한 연료-질소를 가진 액체 연료에 대한 총 NO_x 발생에 있어서 화학양론 비율에 대한 Staging의 효과가 분명함을 보여준다. 또한 그림 7은 Utah 역청탄으로 연료의 차이에 의해 액체연료와 유사하지만 완만한 곡선을 보여주고 있으나 첫째 단의 공기를 적정수준 이하로 감소시키는 것은 NO_x의 발생을 상승시키고 있음을 보여주고 있다.

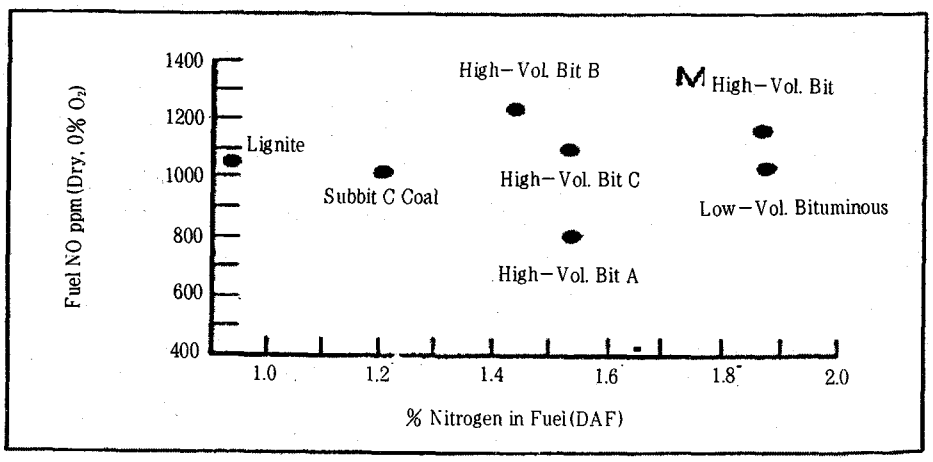


그림 4 연료-질소에 대한 Fuel NO_x의 생성 (Pulverized coal, Premixed)

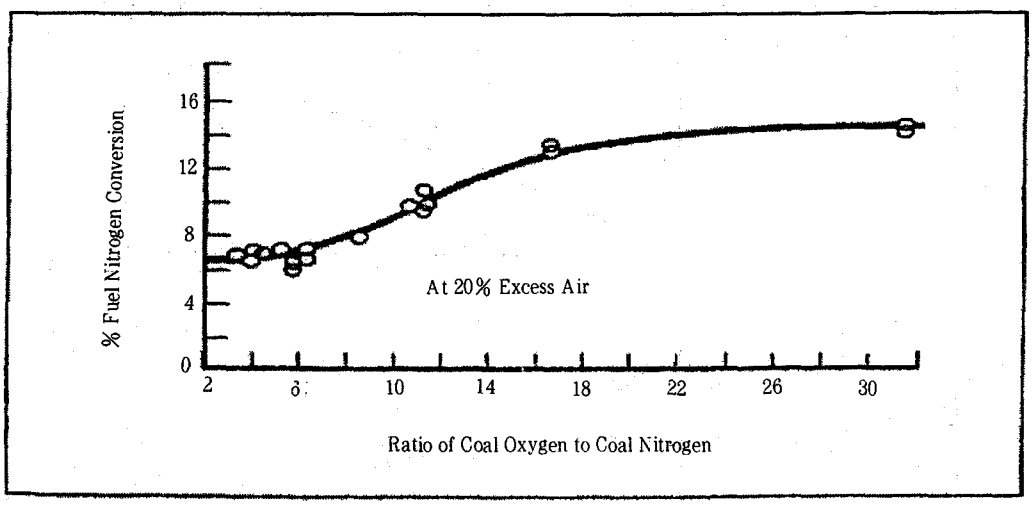


그림 5 미분탄 연소에서 연료결합 질소의 NO_x 변환
Coal-질소 비율에 대한 Coal-산소의 영향

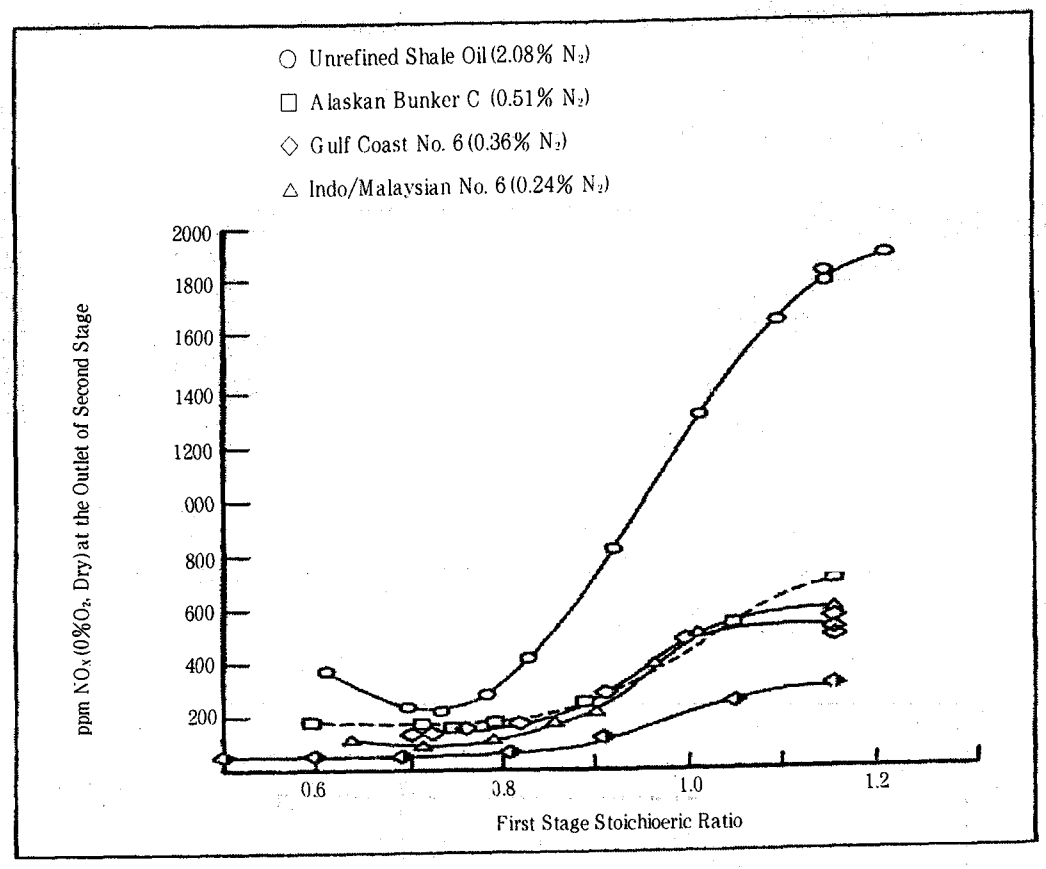


그림 6 Emissions-Staged Suspension Firing에 있어 액체 연료 조성의 영향

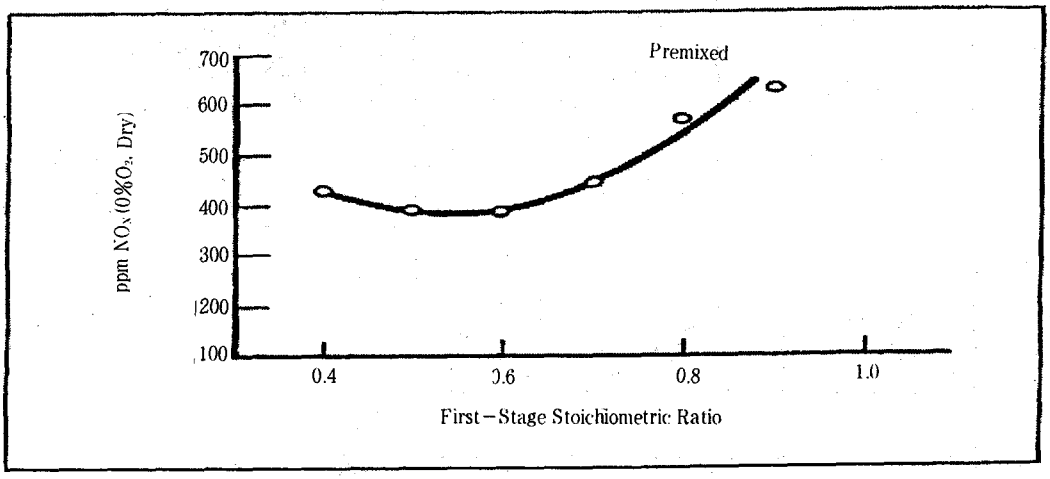
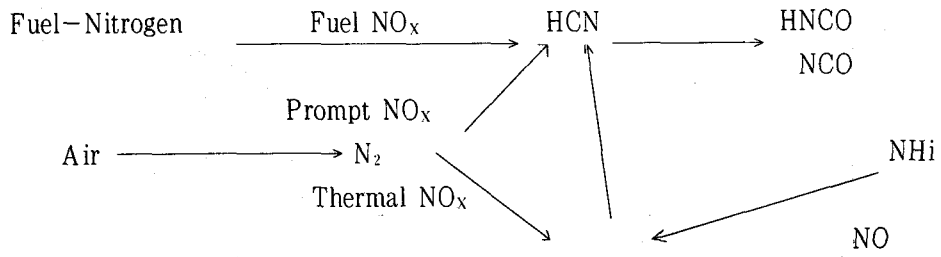


그림 7 Utah 역청탄의 초기 Fuel-Air 혼합(Staged)의 영향

4. NO_x 발생과정 및 저감 방안

연료의 연소과정에서의 NO_x 발생기구는 아래와 같다.



또한, NO_x의 생성에 대한 저감 방안은 다음과 같이 요약할 수 있다.

첫째 최저 연료-질소와 최저 연료-산소/질소의 비율을 가진 연료로써 Fuel NO_x의 발생을 저감하는 연소 전 처리방법

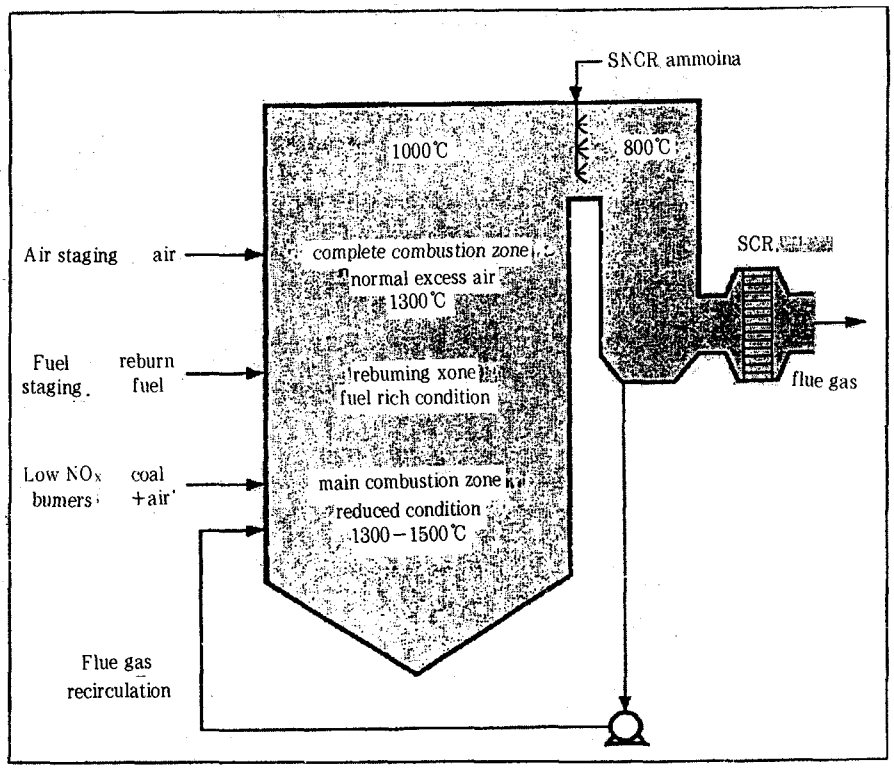


그림 8 NO_x 저감 기술 개략도

둘째 연소단계에서 Thermal NO_x 및 Fuel NO_x의 제어를 위한 연소방법의 개선 및 운전 조건의 제어 등 저 NO_x 연소 기술을 통한 연소 중 처리방법

셋째 연소과정에서 발생한 NO_x가 포함되어 있는 배기가스로부터 NO_x를 제거하는 배연 탈질 기술을 통한 연소 후 처리방법

넷째 이들을 상호 복합적으로 처리하여 NO_x를 제거하는 복합 처리방법

5. 저 NO_x 연소기술

5.1 저 NO_x 버너(Low NO_x Burner)

저 NO_x 버너는 연소과정에서 발생되는 NO_x 저감을 위하여 1970년대부터 본격적으로 개발되었으며 연소시스템에서의 NO_x 저감 방법들 중 비교적 간편하며 운전비용이 적고 효과적이라고 할 수 있으나 저감 효율면에서는 한계가 있어서 대부분의 저감율은 30-50% 정도이다. 그러나 일반적으로 사용되는 OFA(Over Fire Air), FGR(Flue Gas Recirculation), GR(Gas Reburning) 연소기술 등 여러 가지 NO_x 저감 기술들과 병행 적용하여 저감 효과를 어느 정도 높일 수 있다.

현재 개발 및 상용화 된 저 NO_x 버너에는 여러 가지가 있으며 각 개발업체에 따라 독특한 기술과 구조를 지니고 있으나 그 공통적인 기술은 단계적인 연료와 공기의 혼합기술을 응용하여 연소초기에 산소의 유용성을 낮춰 NO_x 생성을 억제하고 생성된 NO_x의 환원을 촉진시키는 원리를 도입한 것이 대부분이다. 즉 그 핵심 기술은 한마디로 연소초기에서의 산소농도 저하와 단계적인 연소진행 그리고 연소온도의 저하를 통한 NO_x의 저감이라고 하겠다. 그러나 이러한 산소농도 저하와 연소온도의 저하가 NO_x 저감에는 효과적이지만 반면에 연소효율의 저하와 석탄 연소시스템에서의 미연 탄소분 증가 및 Slagging 문제를 유발할 수 있으므로 이러한 문제 해결과 NO_x 저감율 향상 등이 고 성능의 저 NO_x 버너 개발을 위한 과제이며 저 NO_x 버너에는 다음과 같은 종류들이 있다.

- DRB(Dual Register Burner) : 연료는 버너의 중심부에서 분사되며 공기/연료의 혼합상태를 보다 효과적으로 조절할 수 있으며 대용량 보일러에 적합하다.

- XCL Low NO_x Burner : 화염의 길이와 형상을 조절할 수 있으며 화염의 안정화가 가능하여 비교적 소형의 보일러에도 버너 상대측면(Wall)의 손상 없이 높은 연소효율을 유지하며 적용 가능하다

- CCV(Controlled Combustion Venturi) Burner : 버너 중앙 부위에 연료과잉의 흐름을 만들며 석탄과 2차 공기를 서서히 혼합되도록 설계하여 버너가 전체적으로 공기과잉 상태에서 운전되도록 조절하여 효과적으로 NO_x를 저감할 수 있다

- STS(Swirl Tertiary Stage) Burner : CCV 버너와 유사한 구조이며 오일과 가스연료의 연소에 많이 사용된다.

- PM(Pollution Minimum) Burner : 가스, 오일, 석탄을 연소시킬 수 있는 저 NO_x 버너

로서 화염의 길이를 짧게 만들고 버너 중심부의 연료 농후영역과 그 주변의 연료 희박영역으로 구성되어 중심부 고온 영역에서의 NO_x발생을 저 공기비의 환원성 분위기를 적용하여 억제한 후 단계적인 연소에 의해 최종적인 NO_x 저감을 유도하고 있다.

- CF/SF(Controlled Flow Split Flame) Burner : 기존의 CF(Controlled Flow) 버너를 개량한 것으로서 대용량 미분탄 보일러에 사용되며 화염의 길이가 짧고 과잉 공기량을 감소시킬 뿐만 아니라 버너에서의 압력손실이 적다.

5.2 OFA (Over Fire Air) 연소기술

Air Staging 기술 중 OFA 연소기술은 버너에서의 공기량을 줄여서 공기비를 이론 공기비 이하로 유지하여 고온의 화염영역에서는 환원성 분위기를 만들어 NO_x 발생을 억제한 후 필요한 추가의 공기를 연소로 내의 최상부 버너 위의 공기 공급기를 통해 제공함으로써 상대적으로 저온 부위에서 완전연소가 되도록 하는 것으로 보통 10-20%의 NO_x 저감을 얻을 수 있으며 특히 석탄연소 시스템에서 보다 높은 저감율을 나타낸다. 그러나 일반적으로 NO_x 저감을 위하여 연소온도 또는 공기비를 제어할 경우 연소효율이 저하될 수 있으며 특히 석탄 연소시스템에서는 환원성 분위기에서 회 용융온도의 저하현상에 의해 보다 심각한 Slagging 현상이 발생 할 수 있다. 따라서 연소효율의 저하와 Slagging 현상을 방지하면서 NO_x를 저감하기 위하여는 고온 저 공기비의 1차 연소와 환원성 분위기에서의 일정 체류시간이 필요하며 이후 2차 연소에는 충분한 연소공간과 시간이 요구될 뿐 아니라 석탄회의 성상에 의한 Slagging 문제가 깊이 있게 고려되어야 한다.

일반적으로 OFA 연소기술은 추가적인 2차 연소공간을 필요로 하므로 신설 보일러에 적용하는 것이 적합하며 기존의 연소설비에 사용할 때에는 저 NO_x 버너를 이용한 1차 연소 이후 2단 연소에 주로 많이 적용되어 일반적으로 전체적인 저감률을 40-60%까지 향상할 수 있다.

5.3 BOOS (Burners Out Of Service)

OFA 기술과 유사한 방법으로서 보다 간단한 BOOS (Burners Out Of Service)가 있으나 이 방법은 운전조건 변경에 의한 NO_x 저감 방법이다.

일반적으로 전체 버너들 중 최상부의 버너에서 연료를 공급하지 않고 단지 공기만을 주입하여 나머지 하부 버너에서는 추가의 연료를 공급함으로써 전체 출력을 상당 수준으로 유지함과 동시에 하부에서 저 공기비에 의한 1차 연소 이후 2단계의 연소 효과를 얻을 수 있어서 OFA 연소방법과 유사하게 NO_x 저감 효과를 얻을 수 있다. 그러나 이 방법을 사용할 경우 각 버너에서 연료 공급량을 증가시키는 것이 한계가 있으므로 전체 보일러의 출력 저하가 발생할 수 있으며 적정 공기비 유지에도 어려움이 있어서 보일러의 구조와 규격 그리고 버너의 배치상태에 따라 많은 차이가 생길 수 있으나 NO_x 저감율은 OFA 연소방법에 비해 대체로 약간 떨어지게 된다. 그러나 낮은 부하율에서는 설비의 개조 없이도 가장 간단하게 NO_x를 저감할 수 있는 방법이라고 할 수 있으며 버너의 연료 공

급 노즐 등 일부분만을 개조하여 공급되는 연료의 양을 증가 시킴으로써 저감율의 향상과 함께 출력 저하를 보정하는 방법을 사용할 수 있다.

5.4 FGR(Flue Gas Recirculation)

보일러의 연소영역에 배기가스의 일부분을 재순환시켜 NO_x 발생을 저감하는 기술을 FGR이라고 하며 오일과 가스 연소설비에 적용하여 10-25%의 NO_x를 저감할 수 있다. FGR을 적용시키면 상대적으로 낮은 배기가스의 온도에 의해 화염의 온도를 낮출 수 있으며 연소영역의 산소농도 역시 낮추는 2가지 NO_x 저감 효과를 얻을 수 있다.

그러나 이 방법은 산소농도의 희석 효과보다는 화염온도의 저하와 보일러내의 온도분포를 균일하게 하는 효과가 크므로 고온연소에 의해 발생하는 Thermal NO_x의 감소에 적합한 반면 Fuel NO_x의 저감에는 효과가 극히 낮다. 따라서 FGR은 LNG나 등유와 같이 질소성분이 낮은 연료의 연소에 적용하면 효과적이다.

5.5 Gas Reburning

고온의 화염영역에서 NO_x 저감을 위해서는 공기비의 저하가 필수적이므로 저 NO_x 버너와 OFA 연소방식에서는 공통적으로 저공기비로서의 연소에 의해 과잉연료 상태의 환원성 분위기를 만들게 되므로 보일러의 연소효율 저하의 문제가 발생할 수 있다.
이러한 문제를 해소하면서 NO_x 저감을 효과적으로 이루기 위하여 화염영역의 공기비를 이론공기비 1.0 가까이 맞추고 그 이후의 흐름에 연소성이 좋은 가스연료를 일부 공급하여 다시 환원성 분위기를 유지함으로써 NO_x를 저감하는 기술을 Gas Reburning 기술이라 하고 Fuel Staging 기술 중 한 방법이며 이후 가스성분은 추가의 공기를 공급하여 저온에서 완전연소를 이루도록 한다. NO_x 저감률은 약 50% 이상 가능하며 비교적 간단한 설비와 적은 시설비가 소요되나 Gas Reburning을 위한 공간 확보가 필요하며 LNG 등 가스연료의 가격이 높아 많은 운전비용이 소요된다.

5.6 Advanced Reburning Technology

Advanced Reburning Technology는 주로 석탄 연소 시스템의 NO_x 저감과 연소성능 개선을 위하여 개발되었으며 저 NO_x 버너보다 효과적으로 NO_x를 저감할 수 있으며 연소효율 면에서도 우수한 성능을 유지한다. 또한 일부 석탄 연소 시스템들은 회분의 용융온도가 상대적으로 낮은 석탄의 경우 고온의 Slagging 연소를 이용하여 분진도 제거할 수 있어서 이러한 기술을 통하여 보일러의 성능 향상과 수명 연장도 가능하다.

선진 외국에서 개발된 Advanced Reburning Technology들은 일찍부터 저 NO_x 버너와 2단 연소기술을 종합하여 보다 효과적인 방법으로 개발되었으며 일부는 기존의 연소방식을 탈피한 새로운 형태의 연소기 개발과 함께 추진되어 왔다. 일반적인 저 NO_x 석탄 연소 기술들은 배출분진의 미연탄소분 증가 현상에 의해 연소효율의 저하와 배출분진의 활용상 문제점을 안고 있으나 Advanced Reburning Technology는 연소기에서 고온의 1차 연소 또는 저 NO_x 버너에서 상대적으로 높은 공기비 적용 이후 Gas Reburning 등을

적용함으로써 보다 높은 NO_X 저감과 미연탄소분의 저감 효과를 얻을 수 있으며 대표적인 기술로서 다음과 같은 것들이 있다.

- Reburning for Cyclone Boiler NO_X Control
- Entrained Coal Combustor
- IFNR(In Furnace NO_X Reduction)System
- LEBS(Low Emission Boiler System)

6. 배연 탈질 기술

배기가스로부터 NO_X를 제거하는 배연 탈질 기술은 용액의 사용여부에 따라 크게 습식법과 건식법으로 구분되며, 현재까지 개발되어 있는 배연 탈질 기술은 수십 종에 달하지만 여기에서는 2차 오염의 발생이 적고 각종 발생원에 공통적으로 적용할 수 있는 건식 배연 탈질법 중에 현재까지 기술의 완성도가 높은 선택적 환원법에 대해서 기술하고자 한다.

선택적 환원법의 기본반응은 NH_3 산화에 의한 질산제조에서의 부반응으로 1930년대에 발견된 반응으로 촉매의 사용여부에 따라 선택적 비촉매 환원법(Selective Non-Catalytic Reduction, SNCR)과 선택적 촉매 환원법(Selective Catalytic Reduction, SCR)으로 분류된다.

6.1 선택적 비촉매 환원법(Selective Non-Catalytic Reduction, SNCR)

6.1.1 SNCR의 주요 반응기구

선택적 비촉매 환원법은 촉매를 사용하지 않고 930-980℃정도의 고온하에서 암모니아(Ammonium), 요소(Urea), 시안우릭산(Cyanuric Acid) 등을 환원제로 하여 NO_X를 질소와 수증기로 환원시키는 방법으로 환원제를 보일러 내에 직접 분사하여 반응시키며 산소의 존재에 의해서 반응속도가 증대되는 특이한 반응으로 반응식은 아래와 같다.

$$4NO+4NH_3+O_2 \longrightarrow 4N_2+6H_2O \quad \cdots\cdots(1)$$

한편, 980℃ 이상에서는 NO_X를 생성하는 (2)의 부반응이 일어나고 1090℃ 이상에서는 환원제를 분사하기 전보다 NO_X가 오히려 증가하게 되며 (3)와 같이 NH_3의 연소도 일어나게 된다.

$$4NH_3+5O_2 \longrightarrow 4NO+6H_2O \quad \cdots\cdots(2)$$
$$4NH_3+3O_2 \longrightarrow 2N_2+6H_2O \quad \cdots\cdots(3)$$

SNCR의 주요 공정은 환원제의 종류에 따라 크게 3가지로 분류되는데 암모니아(Ammonium)를 환원제로 사용하는 Thermal DeNO$_X$ 공정, 요소(Urea)를 사용하는 NO_X-Out 공정, 시안우릭산(Cyanuric Acid)을 사용하는 RAPRENO$_X$ 공정이 있다. 이들 공정은 환원제의 종류에 따라서 복잡한 반응경로로 진행되는데 요약하면 다음과 같다.

6.1.2 SNCR의 특성

SNCR에서 NO_X의 반응과정은 온도의 큰 영향을 받고 있기 때문에 환원제의 분사위치가 매우 중요하다. 그러므로 보일러 운전 변화 및 연소로 내의 온도 변화 등에 따라 환원제의 분사위치를 조정하기 위해 분사위치를 여러 곳에 만들어 놓거나 부반응을 억제하기 위해 수소를 분사하기도 하는데 수소는 산소에 의해 쉽게 산화되어 부반응을 억제한다.

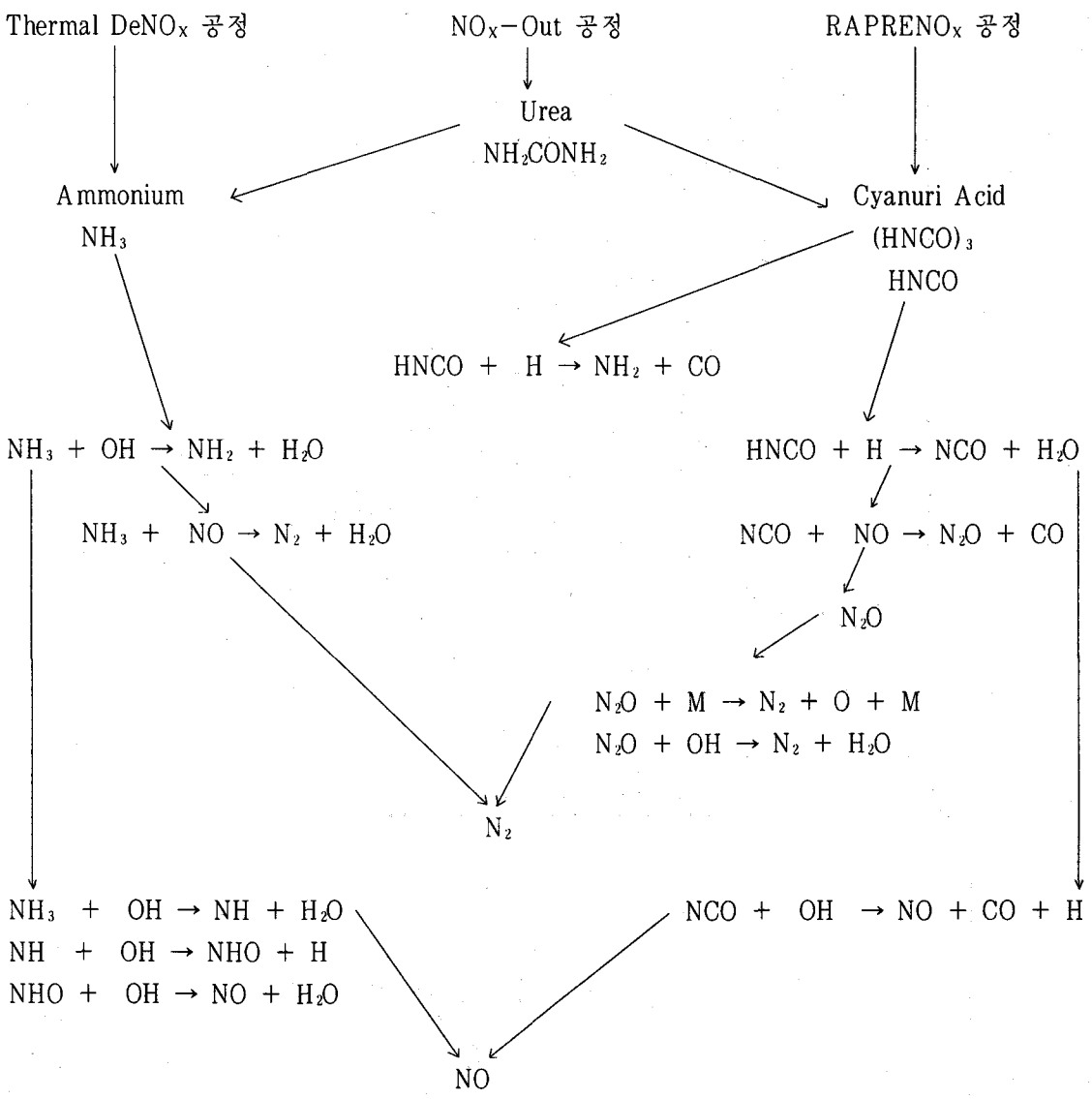


그림 9는 대형 보일러에 선택적 비촉매 환원법을 적용한 예로 암모니아의 분사량과 분사위치의 제어를 위하여 암모니아 분사노즐이 배기가스 흐름 방향으로 2열로 되어 있다. 이러한 분사제어는 보일러의 부하에 따라 적절히 이용할 수 있으므로 그림 10과 같이 넓은 부하범위에서 NO_x를 적절히 제어할 수 있다.

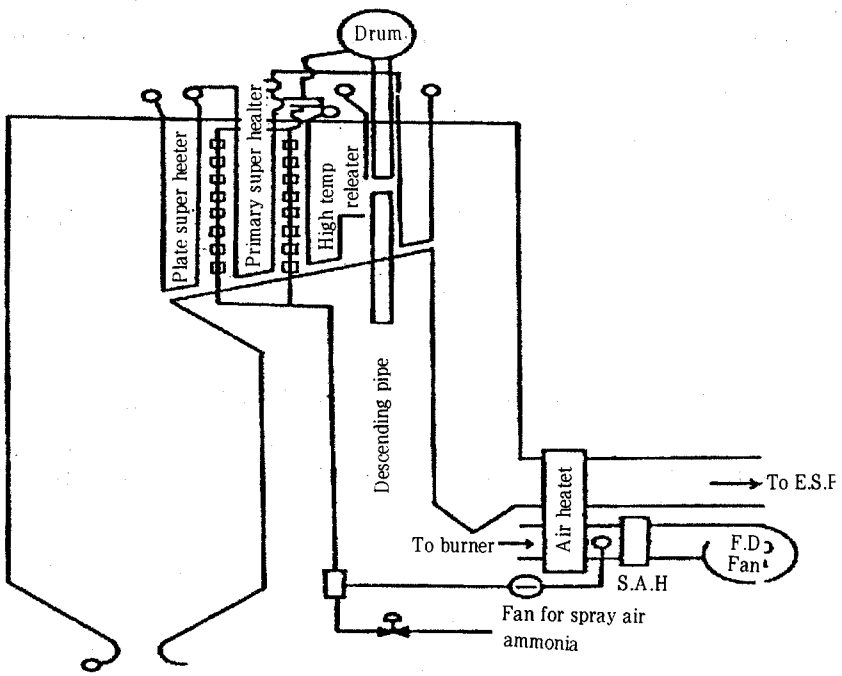


그림 9 암모니아 분사위치와 분사량 제어

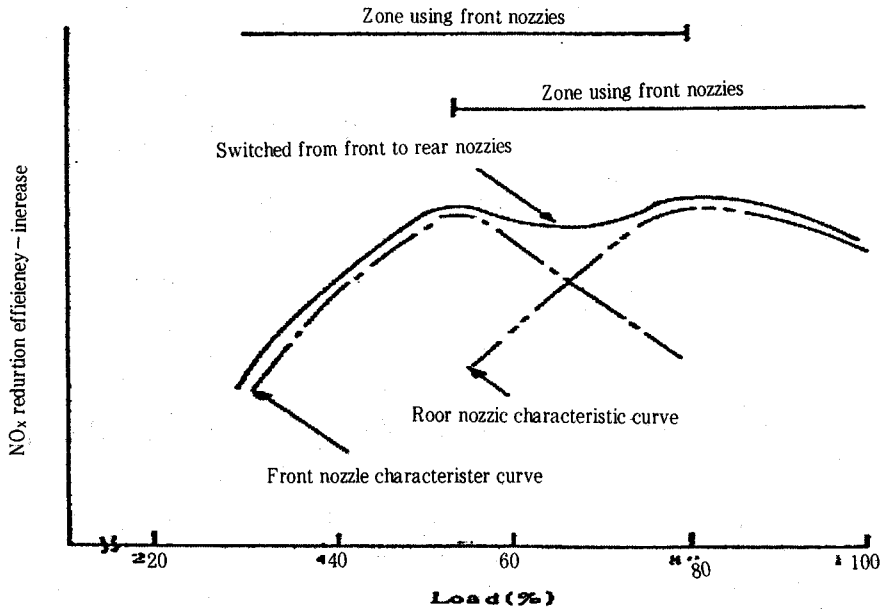
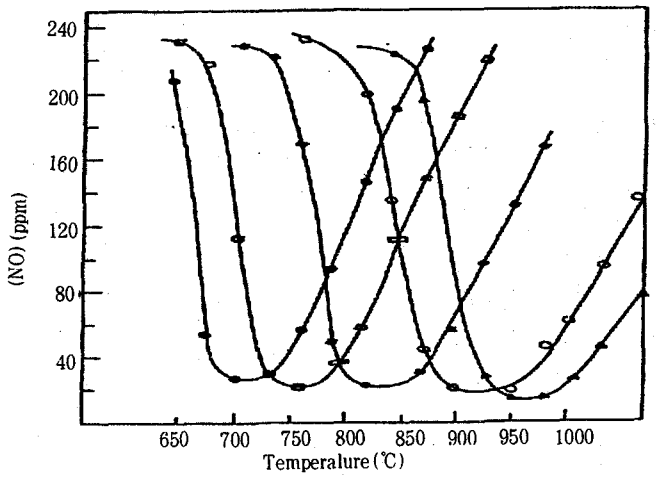


그림 10 부하변화에 따른 NO_x 저감효율

선택적 비촉매 환원법에 의한 NO_X 제거 효율은 약 30-50%이며 효율에 영향을 미치는 주요변수는 그림 11, 12가 보여주고 있듯이 온도와 NH_3/NO_X 몰비로 온도의 영향이 매우 크고 수소 첨가량이 증가할수록 낮은 온도에서 NO_X의 환원 반응이 진행되고 있음을 알 수 있다. 이러한 선택적 비촉매 환원공정은 선택적 촉매 환원공정에 비해 설치가 용이하고 설치비용과 기간이 짧은 반면 NO_X 제거 효율이 낮고 암모늄화합물의 형성 등의 단점을 갖고 있다.



●H_2/NH_2=2.4, □H_2/NH_3=1.3, ■H_2/NH_3=0.5, ○H_2/NH_3=0.12, ▲H_2/NH_3=0

그림 11 온도가 SNCR의 NO_X 저감효율에 미치는 영향

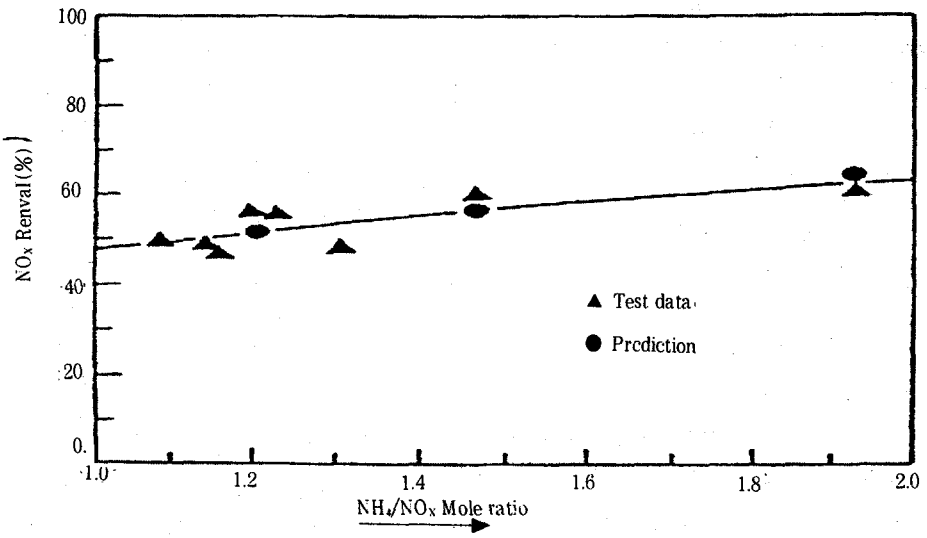


그림 12 암모니아 분사량과 NO_X 저감효율

6.2 선택적 촉매 환원법(Seelctive Catalytic Reduction, SCR)

6.2.1 SCR의 주요 반응기구

SCR은 촉매층에 배기가스와 환원제를 동시에 통과시키면서 배기가스 중의 NO_X를 환원제와의 반응에 의해 질소와 수증기로 환원시키는 방법이다. 이 방법은 현재 배출규제치가 가장 엄격한 일본에서 상업적으로 운전되고 있는 탈질 공정의 대부분을 차지하고 있으며 가장 진보된 탈질 공정으로 인정되고 있다.

암모니아 환원제를 사용한 SCR에서 혼합된 배기가스가 촉매층을 통과하면서 NO_X가 전환되는 반응으로 다음과 같은 반응들을 예상할 수 있으며 (4)－(8)은 요구하는 환원반응이며 (9)－(12)는 원하지 않는 부반응이다.

$$4NO+4NH_3+O_2 \longrightarrow 4N_2+6H_2O \quad \cdots\cdots(4)$$
$$6NO+4NH_3 \longrightarrow 5N_2+6H_2O \quad \cdots\cdots(5)$$
$$2NO_2+4NH_3+O_2 \longrightarrow 3N_2+6H_2O \quad \cdots\cdots(6)$$
$$6NO_2+8NH_3 \longrightarrow 7N_2+12H_2O \quad \cdots\cdots(7)$$
$$NO+NO_2+2NH_3 \longrightarrow 2N_2+3H_2O \quad \cdots\cdots(8)$$
$$4NH_3+5O_2 \longrightarrow 4NO+6H_2O \quad \cdots\cdots(9)$$
$$2NH_3+SO_3+H_2O \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 \quad \cdots\cdots(10)$$
$$NH_3+SO_3+H_2O \longrightarrow NH_4HSO_4 \quad \cdots\cdots(11)$$
$$SO_2+1/2O_2 \longrightarrow SO_3 \quad \cdots\cdots(12)$$

한편, 산소의 존재하에서 반응에 의해 감소하는 NH_3/NO비는 약 1.0이며 이 값은 금속산화물계 및 금속황산염계 촉매에 대해서도 확인되고 있다. 이 결과 산소의 존재하에 NO의 환원반응은 식(4)가 주된 반응으로 NO 1몰의 환원에는 NH_3 1몰을 필요로 한다는 것을 의미한다.

6.2.2 SCR의 반응기

선택적 촉매 환원 공정의 기본 구성요소는 촉매반응기, 촉매, 암모니아 주입 및 제어시스템으로 촉매반응기의 종류에는 고정층반응기, 유동층반응기, 평행류반응기 등이 있다. 고정층반응기는 Granule, Pellet, Tuburlar 형태의 촉매를 임의로 채워 넣은 반응기로 부피가 작고 가스의 체류시간이 길어 NO_X 제거효율이 좋은 장점이 있지만 촉매층의 압력강하가 크고 가스의 직접충돌에 의한 촉매의 막힘과 마모가 심하며 피독 촉매의 교체에 어려움이 많다. 이동층반응기는 고정층반응기와 비슷한 형태로 촉매층을 연속 혹은 단속적으로 교체한 후 재생기를 통해 분진을 제거하고 반응기로 재충전하는 특징을 갖고 있어 분진의 제거 및 피독 촉매의 교환은 용이하나 촉매의 유동으로 마모가 발생하고 운전유지비가 상승한다. 평행류반응기는 촉매의 충전형태를 가스흐름과 평행하게 배열하여 분진과 촉매의 직접충돌을 방지하고 가스는 난류 및 확산에 의해 촉매표면과 접촉하도록 구성한 것으로 SCR에서 채용하는 주된 반응기로 촉매형태는 Honeycomb, Turbular, Parallel Plate 등이 있다.

일반적으로 촉매는 활성성분, 담체, 첨가제로 조성되며 SCR에서 사용되는 촉매는 SOx에 대한 문제점이 적어야 하고 기계적 강도가 우수하며 가격이 저렴해야 한다. 특히, 촉매자체가 SOx에 의한 피독으로 촉매활성이 급격히 저하되는 경우 촉매수명이 단축되고, SO_2를 SO_3로 산화하게 하여 Ammonium Sulfate, Ammonium Bisulfate를 생성하는 경우

후속기기에 문제가 될 수 있으므로 촉매를 선정할 때에는 각별한 주의가 필요하며, SOx에 의한 피독에 강한 것으로는 활성성분으로 V_2O_5 가 담체로는 TiO_2인 것으로 알려져 있다. 또한 촉매의 형태를 결정하는 중요한 인자는 가스의 온도, SOx 농도, 분진농도로 반응기의 효율은 촉매의 비표면적(Specific Surface Area)과 가스속도에 의해 결정되는데 가스 체류시간이 클수록 효율이 증가한다.

6.2.3 SCR의 특성

SCR 공정에 사용되는 촉매는 대부분 300-400℃에서 활성이 가장 우수하므로 촉매반응기의 설치위치는 배기가스 온도가 300-400℃로 되는 공기예열기와 Economizer 사이에 설치하는 것이 적당하며 그림 13은 SCR 제어시스템을 보여주고 있다. 암모니아는 NO_x와 직접적으로 반응하는 반응물로서 NO_x의 제거효율에 매우 큰 영향을 미치게 됨으로 암모니아의 분사위치는 분사노즐과 촉매반응기의 거리를 고려하여 충분한 혼합이 이루어질 수 있도록 위치를 선정하여야 한다.

또한 보일러의 부하에 따라 배기가스의 온도, 유량, NO_x의 농도가 변화되므로 요구하는 NO_x 저감 효율을 얻기 위해서는 암모니아 주입량을 적절히 조절하는 것이 중요하며 암모니아의 과다주입은 미반응 암모니아가 배출되며 제2의 환경오염을 유발한다. 그림 14는 암모니아와 NO_x의 몰비에 따른 NO_x 저감 효율과 암모니아 누출농도를 나타낸 것으로 일정한 몰비 이상에서는 NO_x의 저감 효율에 비해 암모니아의 누출이 급격히 증가하고 있다. 따라서 미반응 암모니아를 분석하여 보일러 부하변화에 상응하는 NH_3/NO_x 몰비를 유지할 수 있도록 암모니아의 주입 및 SCR 공정의 운전상태를 점검하는 것이 중요하다.

SCR 공정의 NO_x 제거 효율은 70-90%로 신뢰성이 크나 시설비가 고가인 것이 단점이다.

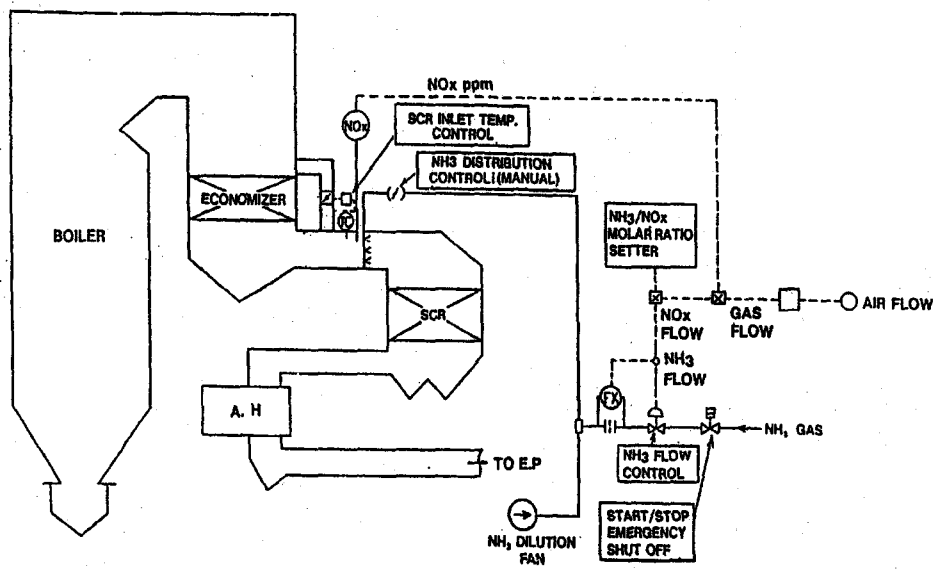


그림 13 SCR Control System Diagram

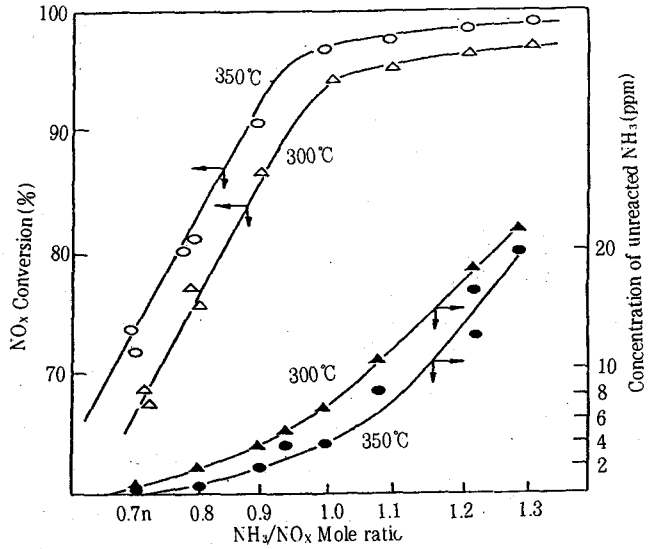


그림 14 NH_3/NO_x 몰비에 따른 NO_x 저감율과 NH_3 누출농도

7. 맺음말

해외 선진국의 NO_x 배출허용기준은 매우 엄격하게 규제하고 있으며 더욱 강화될 것을 대비하여 많은 연구개발을 수행하고 있다.
또한 국내에서도 환경에 대한 국민의 관심과 정부의 규제가 점차 높아지고 있으며 에너지 사용량의 증가로 발전설비 및 산업설비 등에서 NO_x의 배출량이 증가되고 있기 때문에 대다수 기존 및 신규 설비들이 탈질 설비를 필요로 하고 있고 동남아시아를 비롯한 후발국가에서도 탈질 설비에 대한 수요가 확대되고 있음에 주목하고 아직 많은 부분이 선진 외국에 비해 미흡하지만 NO_x 제거 효율의 향상과 안정적인 공정의 확립, 2차 오염의 방지, 간단한 구조와 경량화, 유지보수의 용이성 등을 제고하는 고 효율 $DeNO_x$ 시스템을 위한 탈질에 대한 연구와 기술개발에 심혈을 기울여 다가오는 21세기를 준비해야 될 것이다.

- 참 고 문 헌 -

1) 대기환경보전법, 1990, 제39편
2) JOSEPH G., 1991 , COMBUSTION FOSSIL POWER, COMBUSTION ENGINEERING INC., USA
3) 이규성외, 1992, 대기오염 방지 기술
4) 조광명, 1993, 대기오염
5) 김종태외, 1997, 기력설비 질소산화물 저감방안·기술용역, 한국중공업㈜
6) NO_x REMOVAL TECHNOLOGY, NALCO FUEL-TECH, USA
7) NO_x REMOVAL SYSTEM AND FIELD EXPERIENCE, MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES LTD., JAPAN