

보일러 배기가스의 질소산화물 제어 기술

발전설비를 비롯하여 모든 연소 설비에서는 질소산화물이 발생하는데 이것은 대기오염의 주 원인중에 하나이다. 이곳에서는 이들 질소산화물을 제거하는 기술에 대하여 설명하였다.

홍 성 호

한국전력기술(주) (pmas@kopec.co.kr)

산업구조가 고도화됨에 따라 에너지 소모가 급증하면서 지구의 온난화, 산성비, 오존층의 파괴 등의 환경문제가 심각한 상태에 이르고 있다.

국내에서도 환경오염에 대비하여, 대기 환경보전법을 제정하는 등 여러 노력에도 불구하고 석탄과 석유와 같은 에너지 사용량이 급격히 증가하여 수많은 대기오염물질이 생성되고 심각하게 배출되고 있다.

현재 대기오염물질 중 가장 많은 비율을 차지하고 있는 것이 CO, NOx, SOx, dioxine, VOC, 분진 등이다. 이 중 NOx, SOx, 분진 등은 현재 가장 중요한 제거대상 물질이다. 그동안 발전설비에 탈황설비 및 집진기등이 설치되고, 수도권에는 연료규제를 실시하여 SOx 및 분진은 지속적으로 줄어들고 있으나, NOx 는 계속 증가하고 있다.

이에 정부는 이들 환경오염을 줄이고자 NOx 배출규제를 강화하고 있다. 현재 NO₂ 규제치는 2010년 말에 표 1과 같이 다시 규제가 강화될 예정이다.

이것 이외에 수도권 지역은 오염물질 배출 총량제가 실시될 예정이어서 앞으로는 표 1의 규제값 이상으로 NOx를 제거해야 한다. 특히 북미 및 일본의 대도시는 NOx 배출치를 5 ppm 으로 규제하고 있어 우리나라도 도심지의 경우 이 수치까지 규제될 가능성이 있다.

질소산화물 제거 기술 종류 및 특징

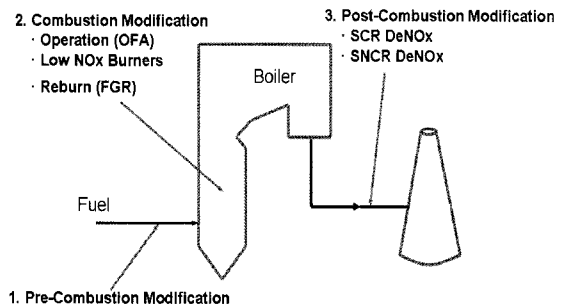
연소가스 중의 질소산화물 제거기술은 그림 1과

같이 연소조건을 조절하여 NOx의 생성을 저감하는 저 NOx 버너기술과 연소가스에 포함된 질소산화물을 환원반응에 의하여 제거하는 선택적촉매환원법(selective catalytic reduction, SCR)과 선택적비촉매 환원법(selective non-catalytic reduction, SNCR)이 있다.

이들의 특징을 비교하면 그림 2와 같다.

SCR은 초기 설치비가 저 NOx 연소 기술에 비하여 높은 반면에 NOx 저감 효율이 80~90%로 높은 장점이 있다.

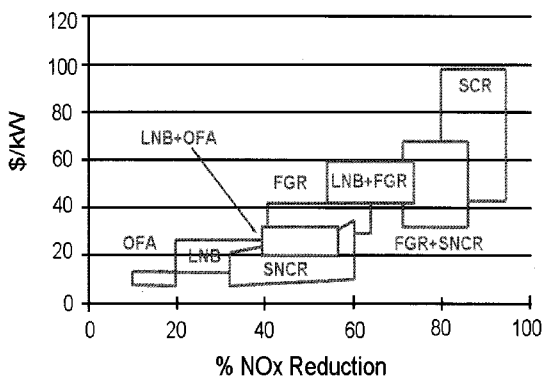
SNCR은 초기 설치비 및 NOx 저감효율이 저 NOx 연소기술과 SCR의 중간 정도이다. SNCR법은 촉매를 사용하지 않고, 반응온도 900 ~ 1,000℃에서 암모니아를 몰농도 비율(NH₃ : NOx= 1 : 1 또는 2 : 1)로



[그림 1] 질소산화물 제어 기술 현황

<표 1> 질소 산화물(NO₂로서) 규제 동향

배출시설	2009.12.31까지	2010.01.01 이후
(가) 액체연료 사용시설	ppm	ppm
1) 발전용 내연기관		
가) 가스터빈		
① 기존시설	250(13) 이하	100(15) 이하
② 신규시설	70(13) 이하	70(15) 이하
나) 디젤기관		
① 기존시설	600(13) 이하	600(15) 이하
② 신규시설	300(13) 이하	300(15) 이하
2) 그 밖의 발전시설		
가) 설비용량 100 MW 이상		
① 기존시설	250(4) 이하	100(4) 이하
② 신규시설	70(4) 이하	70(4) 이하
나) 설비용량 100 MW 미만		
① 기존시설	250(4) 이하	150(4) 이하
② 신규시설	70(4) 이하	70(4) 이하
(나) 고체연료사용시설		
1) 기존시설		150(6) 이하
가) 1989년12월31일 이전 설치시설	350(6) 이하	(96.6.30 이전)
나) 1990년 1월 1일 이후 설치시설	150(6) 이하	
2) 신규시설	80(6) 이하	80(6) 이하
(다) 기체연료사용시설		
1) 발전용 내연기관		
가) 기존시설	150(13) 이하	100(15) 이하
나) 신규시설	50(13) 이하	50(15) 이하
2) 그 밖의 발전시설		
가) 기존시설	150(4) 이하	70(4) 이하
나) 신규시설	50(4) 이하	50(4) 이하



[그림 2] 질소산화물 제어 기술의 효율과 비용 비교
(OFA: Over Fire Air, LNB: Low NOx Burner,
FGR: Flue Gas Recirculation,
SNCR: Selective Non Catalytic Reduction,
SCR: Selective Catalytic Reduction)

연소 대류영역에 주입하여 NO_x를 저감하는 방법으로 저감 효율이 40 ~ 60%이다. SNCR법은 설치비용은 저렴하여 유용한 질소산화물 저감방법이나, 적정량의 NH₃ 주입 및 적정 반응온도 유지 등의 운영상에 많은 어려움이 따른다.

전 세계적으로 초기에는 SNCR 기술이 보급되다가 규제가 강화되면서 SCR 기술로 변천되었다. 최근에 NO_x 배출치가 극히 저농도로 강화되면서 SCR 단독으로는 기술성 및 경제성이 떨어져 SNCR 과 SCR을 동시에 적용하는 hybrid 기술이 보급되기 시작하였다.

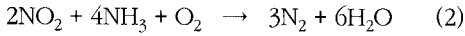
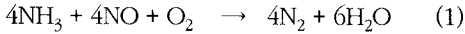
선택적 촉매환원법(Selective Catalytic Reduction, SCR) 기술 현황

현재의 환경규제에서는 발전소, 소각로 등의 고정



원에서 발생하는 배가스중에 포함된 NOx를 제거하는 기술로는 촉매를 이용한 SCR 기술이 기술적, 경제적인 면에서 가장 우수하다고 알려져 있다.

SCR은 그림 3과 같이 촉매상에서 암모니아(암모니아 가스, 암모니아수, Urea, Urea 수) 등의 환원제를 사용하여 NOx를 N₂로 전환시키는 기술이다.

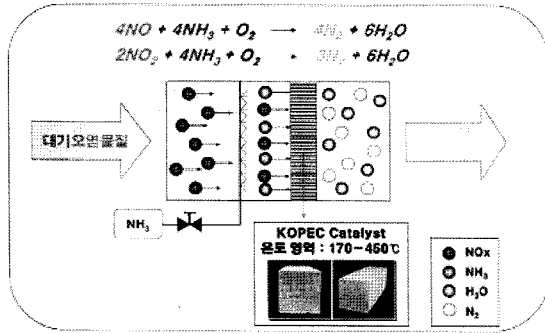


SCR 기술에서 가장 중요한 것은 여기에 사용되는 촉매의 성능인데, SCR 공정에서 가장 많이 사용되는 촉매는 Titania에 Vanadium을 담지시킨 촉매이다. 그리고 V/Titania 촉매에서 W이 첨가되는데, WO₃의 첨가는 "Temperature Window"를 확장시키는 역할을 한다.

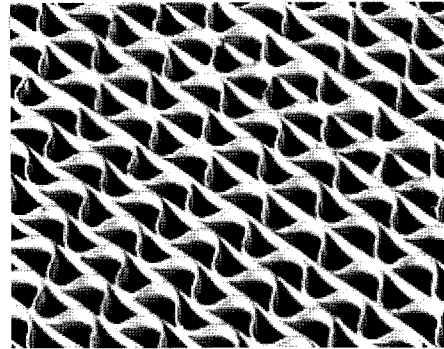
현재 주로 사용되는 촉매 Type 의 종류는 그림 4와 같은데, 주로 허니컴 탈질촉매와 Plate 탈질촉매를 사용하였다. 최근에는 그림 5와 같은 corrugated 형 촉매가 사용되기 시작하였는데 촉매분말 소모량이 적어 중량이 가볍고, 촉매반응속도가 빨라 전세계적으로 보급이 확대되고 있고, 최근에 국내업체에서도 양산체제를 구축하였다.

탈질(SCR) 설비는 크게 SCR 반응기, 환원제 하역 및 저장계통, 환원제 주입계통으로 구분된다. 그림 6은 암모니아를 환원제로 하는 SCR의 구성도이다. SCR 반응단은 환원제를 공급받아 촉매단 전단에 균일하게 분사하고 배기가스와 잘 혼합되도록 한 후 촉매층을 통과하게 하여 실제 SCR 반응이 진행되는 부분이다.

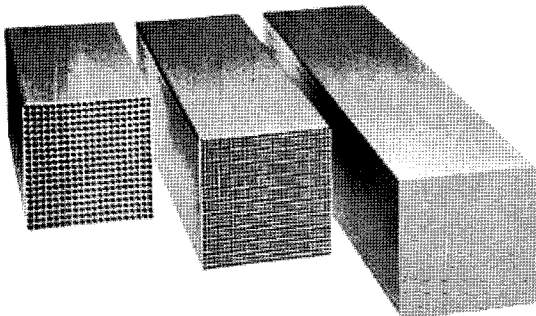
SCR 반응단은 SCR 반응기, 환원제 주입 grid, 계측 제어 설비 등이 설치된다. SCR 반응기는 반응기 형태에 따른 촉매단면에서 속도, NH₃농도, 유동의 입



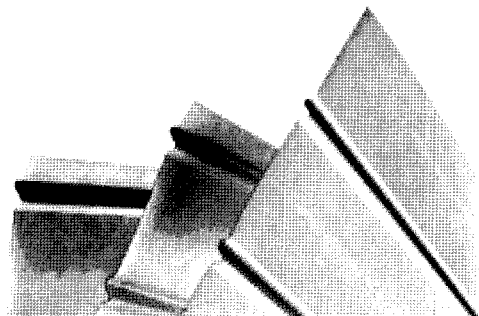
[그림 3] SCR 촉매에서의 NOx 반응 원리



[그림 5] corrugate 탈질촉매



[그림 4] 허니컴 탈질촉매와 Plate 탈질촉매



사각이 매우 중요하다.

환원제 주입 grid 는 그림 7과 같은데 노즐수 최소화 및 저비용, 균일 혼합 노즐개발등이 중요하다.

한편 석탄이나 중유 연소시 많은 미연소탄소가 발생하여 촉매가 막힐수 있는데 이들 미연소탄소를 제거하기 위하여 그림 8과 같은 Soot Blower를 설치 운영하고 있다.

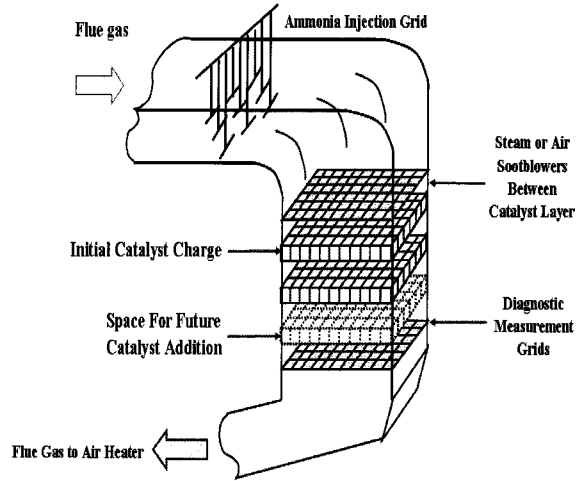
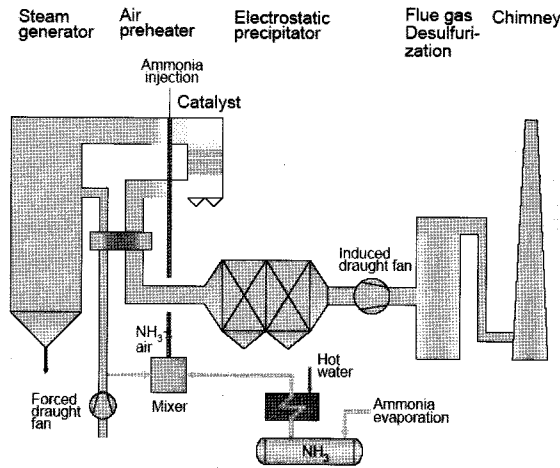
KOPEC SCR 현황

SCR 촉매는 대부분 활성을 갖는 온도가 300 ~ 450 °C 사이로서 고온영역이다. 그러나 발전소에서 탈질 설비가 갖추어질 수 있는 단계에서의 온도가 탈질

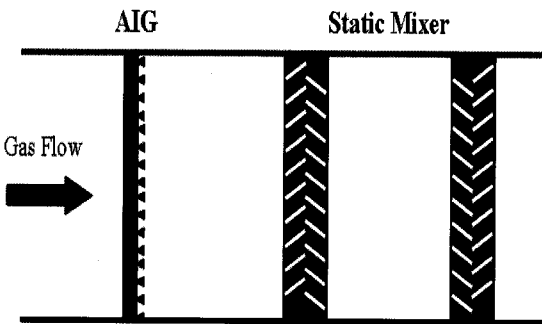
촉매가 활성화될 수 있는 온도대보다 낮은 경우가 많아 이들 촉매가 180 ~ 300°C 의 저온 영역에 적용 되면 효율은 감소된다.

KOPEC은 이러한 영역에서 사용할 수 있는 저온촉매를 개발하였다. 기존 촉매와 같은 $TiO_2/V_2O_5/WO_3$ 계의 조성을 변화시켜 저온 특성이 우수한 촉매를 개발하였다. 이것에 Mn 등을 첨가시킬 경우 저온특성을 더욱 향상시킬 수 있으나 유황성분이 없는 연료에만 적용이 가능하다.

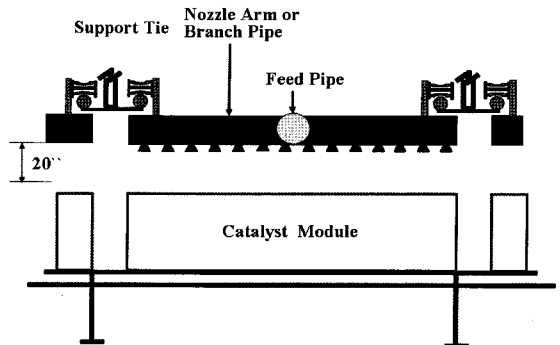
아울러 450°C 이상에서 사용이 가능한 탈질촉매도 개발하였다. 보통 상용촉매는 이 온도 이상에서 수명이 급격히 감소하는 문제점이 있어 이것을 개선한 촉매를 개발하게 되었다. 이밖에 기존의 탈질 시스



[그림 6] 발전설비에서 SCR 탈질설비의 구성도 및 SCR 반응기 형태



[그림 7] 암모니아 주입그리드



[그림 8] Soot Blower 모양



템도 개량하여 해외기술과 차별화된 기술을 확보하였다.

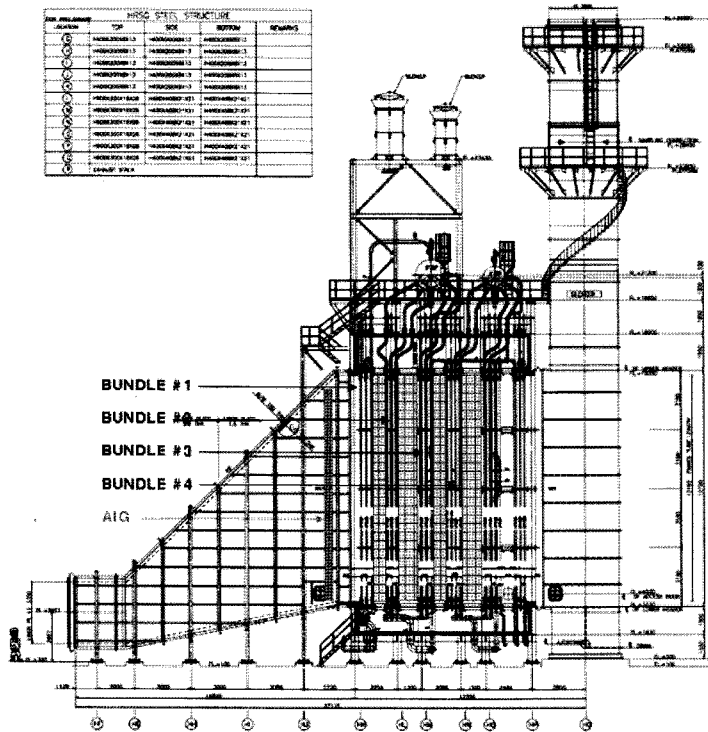
이들 기술개발의 결과 국내외에 특허를 15건 등록하였고 12건을 출원하였다. 이밖에 환경부 신기술 및 산자부 신기술을 획득하고 산자부 세계일류상품 및 산자부 환경친화경영대상을 수상하였다.

이들 개발품은 급호 P&B와 같은 중유보일러를 비롯하여 부천시등의 소각로, 인천공항의 복합화력등에 탈질시스템을 공급하였다. 주요 보급 현황은 다음과 같다.

현재 국내에 설치된 중유 발전설비 및 보일러는 배가스 온도가 낮고 SOx 농도가 높아 탈질설비 가동에 어려움이 있다. 특히 민간 열병합설비는 부하율이 낮아 배가스 온도가 300℃ 이하에서 운전되는 경우도 많다. 발전설비는 310℃ 이하로 배가스가 내려갈 경우 덕트버너를 가동해야 하나 운전중에는 덕트버너 기동이 어렵고 막대한 연료비가 소요되는 문제점이 있다.

KOPEC은 4%S 벙커씨유를 사용하는 대형그룹의 오산에너지 열병합발전설비에 SCR을 설치하였다. SOx 농도는 2000 ppm 이고 NOx 농도는 250 ppm 인 배가스를 출구 NOx 농도는 50 ppm 이하로 제거하였다. 운전온도는 300℃ 이하인 경우가 대부분이었다. 연료첨가제는 사용하지 않아 SCR 입구의 SO₃ 농도가 50 ~ 100 ppm을 보이고 있다(발전설비의 경우 연료첨가제로 사용하여 SCR 입구의 SO₃ 농도를 10 ppm 이하로 유지). 따라서 국내 중유 보일러 중 운전조건이 최악으로 알려지고 있다. 온도가 280℃ 이하로 내려갈 경우 황산암모늄염이 발생하고 있어 덕트버너 대신 덕트 By-pass 시스템을 설치하였다. 기존 발전소에 설치된 By-pass 시스템이 잘 작동되지 않는 문제점을 개선하여 설치되어 운전이 잘되고 있어 막대한 보조 연료비를 절약하고 있다.

한편 탈질촉매 시스템은 복합화력에도 공급되었는데 인천공항 열병합설비에 그림 9와 같이 설치되어 시운전 준비중이다. 이 설비는 NOx 농도 250 ppm



[그림 9] 인천공항 열병합설비 SCR 설치도

인 배가스를 출구 NOx 농도는 10 ppm 이하로 제거 되도록 건설되었다.

그리고 미국 New York, Co-op City 발전소에 공급하였고, 미국 하와이 Helco Keahole 발전소 에도 공급중이다. 이들의 NOx 배출농도는 5 ppm 이하이다.

현재 일부 석탄화력 발전소는 기존보다 저열량 석탄이 수입되어 보일러 후단 온도가 30℃ 이상 저하되어 부분부하에서 탈질 설비의 기동에 어려움이 예상된다. 현재 KOPEC이 개발한 촉매로 석탄화력의 경우 280℃ 까지 운전이 가능하다.

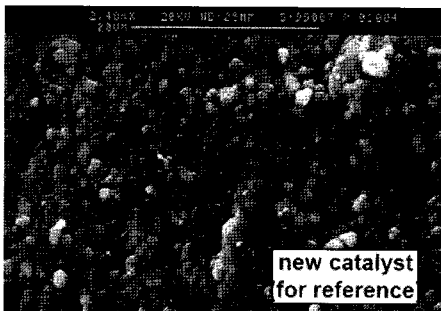
SCR 운전에 따른 문제점

현재 탈질설비(SCR)가 그림 6과 같이 APH 전단에 설치되고 있는데 탈질설비 운전 중 미반응 암모니아 배가스 중의 SO₃와 반응하여 황산암모늄이 발생할 경우, 많은 부위에서 심각한 부식 손상이 예상된다.

보일러에서 석탄이나 중유 연소시 SO₂와 SO₃가 발생하는데, 이들 중 SO₂는 다음과 같이 탈질 촉매 통과시, 일부가 SO₃로 산화될 수 있으므로, SCR 설치시 전체 SO₃ 농도는 증가한다.



배가스에는 수분이 존재하는데, SCR에 투입되는 암모니아 일부는 다음과 같이 SO₃, 수분과 반응하여 황산암모늄염을 형성한다.

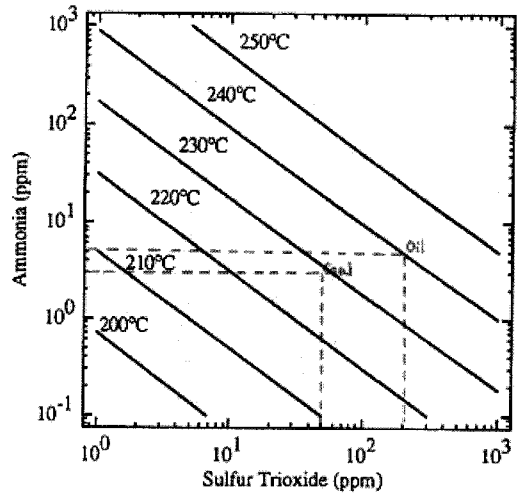


황산암모늄염은 촉매의 활성을 저하시키고, SCR 후단 설비를 부식시키며, 촉매의 셀을 막아 배가스 처리 시스템의 압력 손실을 증대한다. 이러한 이유로 국내 SCR 운전시 미반응 암모니아의 배출 농도를 2 ~ 3 ppm 이하(미국의 경우 5 ppm 이하)로 제한하고 있으나, 중유화력의 경우 운전중에 APH 등 막히는 경우가 자주 발생하고 있다.

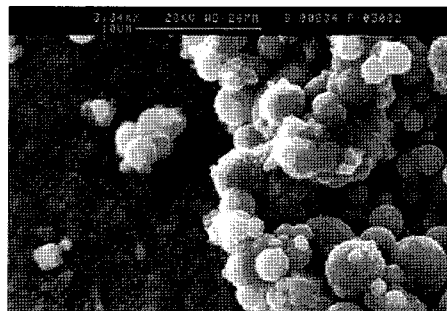
황산암모늄염의 형성은 SO₃ 농도, 암모니아 농도에 따라 형성 온도가 영향을 받는데 그 상관관계는 그림 10과 같다.

일반적으로 보일러에서 배출되는 황산화물(SOx)

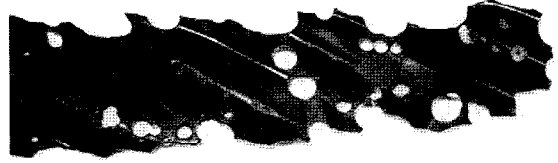
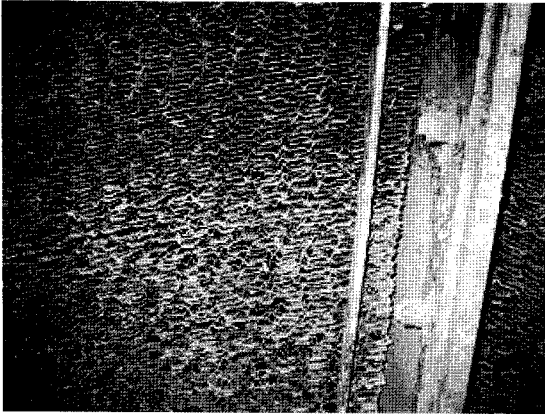
Condensation Temperature of Ammonium Sulfate



[그림 10] 황산암모늄 형성에서 암모니아 및 SO₃ 농도, 온도와의 상관도



[그림 11] 황산암모늄염에 의한 촉매 피독 모양



[그림 12] 황산암모늄염에 의하여 공기에열기가 손상된 모양

중 SO₃가 10% 정도이며 나머지는 SO₂이다. 또한 SCR 촉매상에서 SO₂는 SO₃로 산화될 수 있는데, 산화율을 0.8~1% 이내로 제한하고 있다.

이러한 조건이라면, SCR 후단에서의 SO₃ 농도는 석탄화력의 경우, 최대 약 60 ~ 70 ppm이 되고, 중유화력의 경우 최대 약 200 ppm이 될 수 있다.

따라서 그림 10에서 황산암모늄염의 형성 온도는

석탄의 경우 230℃, 중유의 경우 240℃로 예상된다.

그러나 실제 SCR 운전을 실시한 결과 보일러 연소시 저 NO_x 버너의 조절이 쉽지 않고 SCR에 투입되는 암모니아 농도 조절이 어렵기 때문에 황산암모늄염의 형성 온도는 다소 상승한다고 판단된다.

촉매가 황산암모늄염에 피독되면 그림 11과 같이 되고 APH의 경우는 그림 12와 같다. ④