

## 5. 고정원 배출 질소산화물 제거

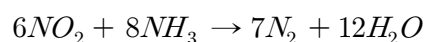
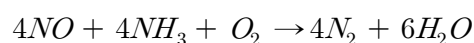
화석연료의 연소시 발생하는 질소산화물은 그 생성 경로에 따라 thermal NOx, prompt NOx, fuel NOx의 세 가지 형태로 구분되며 이러한 질소화합물은 7 종류 (NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NO<sub>3</sub>)가 존재하는 것으로 알려져 있다. 이중 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NO<sub>3</sub>는 불안정하여 100°C 이상에서는 존재하지 않거나 극소량이 존재하여 존재 자체를 감지하기는 어려우며 환경에 대한 영향은 거의 무시할 만 하다 [L. L. Sloss et. al., " Nitrogen Oxides Control Technology Fact Book", USA. (1992)]. 환경에 큰 영향을 주는 두 가지 질소화합물은 NO와 NO<sub>2</sub>이며 통칭하여 NOx 로써 표기한다. NO는 화석연료의 연소시 발생하는 질소산화물의 약 95%정도를 차지 하며 대부분 빠르게 NO<sub>2</sub>로 산화되며, 인체 및 자연환경 파괴의 원인으로써 작용한다. N<sub>2</sub>O는 화석연료의 연소과정에서 발생하지는 않으나 SCR 반응에서 생성되고 지구 온난화를 야기하는 물질로 알려져 있다.

NOx가 환경적으로 미치는 영향은 N<sub>2</sub>O에 의한 온실효과, 시정장애 및 산성비 원인으로 작용한다. 1차 오염물질로서의 NOx는 자외선에 의해 산소와 반응하여 O<sub>3</sub> 및 PAN (Peroxy Acetyl Nitrate)등의 광화학 smog인 2차 오염물질을 발생시키기 때문에 대기오염의 원인으로 알려져 있다. 중국의 경우, 2010년 산성비 조사 결과에 따르면 전체 443개 도시 가운데 189개 도시가 이에 해당된다. 물론 산성비의 원인으로 이산화황(SO<sub>2</sub>)이 60%, NOx가 40% 정도 기여하기 때문에 산성비의 원인이 모두 NOx에 의한 것이라고는 할 수 없으나, 산성비 생성에 있어 NOx는 상당히 많은 부분 기여했을 것으로 보인다. 대기중의 NOx는 광화학반응을 통해 광화학 smog와 같은 대기 유해물질을 생성하기 때문에 NOx 제거는 환경문제에 있어 중요한 과제이다. 특히, NOx는 미세먼지 발생 원인물질에 포함된다. 미세먼지는 발생원으로부터 고체 상태로 나오는 경우와 같은 1차적 발생 및 발생원에서 가스 형태로 나온 물질이 대기 중의 물질과 화학반응을 통해 형성된 미세먼지가 되는 2차적 발생으로 구분된다. NOx는 대기 중의 수증기, 암모니아 및 오존 등과 결합하는 화학반응을 통해 미세먼지가 생성되며, 이것은 2차적 발생에 속한다. 미세먼지의 2차적 발생은 수도권 PM 2.5 전체 발생량의 약 2/3 정도에 해당하는 매우 높은 수치이다[권동욱, “배기가스 질소산화물 제거를 위한 선택적촉매환원법(SCR) 기술동향”, 공업화학전망, 19, 13~24, 2016].

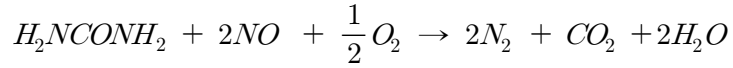
NOx에 의한 대기오염이 증가함에 따라 전 세계 각국의 환경당국에서는 강화된 배출허용 기준을 제정하여 NOx 배출량을 저감하고자 노력하고 있다. 우리나라의 경우 1991년 제정된 대기환경보전법의 시행 이후 배출허용기준을 지속적으로 강화하고 있

으며 2015년부터 보다 강화된 배출허용기준을 마련하였다. 2015년 개정된 대기오염 물질의 배출허용기준에서는 배출 시설을 12종류로 분류하고 각 설비용량에 따른 세부적인 배출허용기준을 규정하고 있다. 발전시설을 예로 보면 2015년 이후 설치 시설에 대하여 NO<sub>2</sub> 기준(질소산화물을 NO<sub>2</sub> 농도로서 관리, ( )안은 산소 농도[%]) 20(15)ppm (기체연료사용시설)~180(6)ppm (열병합 발전시설 중 카본블랙 제조시설의 폐가스 재이용시설)로 각 시설별 배출허용치를 규제하고 있다[환경부, 대기환경보전법 시행규칙, 2015.07.21.]. 대기오염의 심각성이 가장 두드러지고 있는 중국에서는 미국, 유럽, 일본 등 선진국보다 더 엄격한 NO<sub>x</sub> 배출 규제를 시행할 예정이다. 중국에서는 질소산화물 1톤을 제거할 경우 약 0.13%의 미세먼지를 줄일 수 있다는 미국 캘리포니아 대학 연구결과에 근거하여 미세먼지 감소 대책의 일환으로 질소산화물 저감 대책을 추진하고 있다. 지난해 7월 1일 개정된 중국의 ‘보일러 대기오염물배출표준 (DB 11/139-2015)’에 따르면 2017년 3월 31일까지 설치되는 보일러는 NO<sub>x</sub> 배출량 80mg/m<sup>3</sup>(40ppm) 이하, 2017년 4월 1일부터 신규 설치물량에 대해서는 NO<sub>x</sub> 배출량 30mg/m<sup>3</sup>(15ppm) 이하로 제한하고 있다[가스신문 “중 NO<sub>x</sub> 배출기준 올해부터 세계 최고수준인 15ppm 적용”, 2017.01.05.].

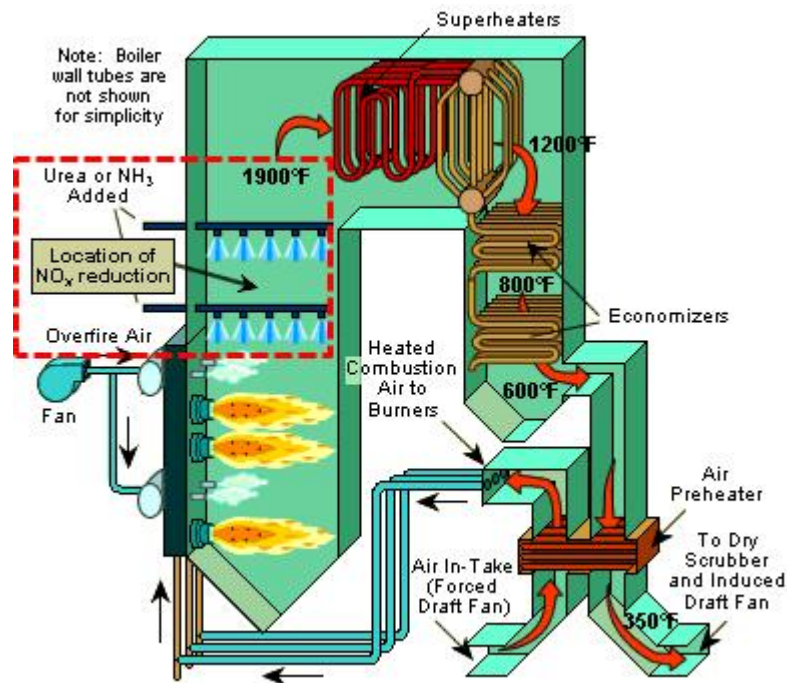
질소산화물의 배출원은 크게 발전소와 같은 고정원과 자동차와 같은 이동원으로 분류할 수 있으며 본고에서는 고정원 배출 질소산화물 제거를 다루며 다음 원고에 이동원 배출 질소산화물제거에 대해 논하겠다. 배출되는 질소산화물을 제거하는 방법은 연소전 제거(pre-combustion control), 연소조건 변경(combustion modification), 연소후 제거(post-combustion control)로 나눌 수 있다. 연소전 제거는 연료 중 포함되어 있는 질소성분을 제거하는 방법이며 연소조건 개선은 연소 온도를 낮추는 방법 등을 적용할 수 있다. 그러나 이러한 두 방법을 통해 제거할 수 있는 질소산화물은 50% 미만인 것으로 보고되고 있다[Radojevic, M. “Reduction of nitrogen oxides in flue gases” Environmental Pollution, 102, 685-689. 1998]. 연소후 제거는 단어가 의미하는 것과 같이 보일러나 연소로 후단에서 배출되는 질소산화물을 제거하는 방법으로 SNCR(selective non-catalytic reduction)과 SCR(selective catalytic reduction) 방법이 가장 많이 적용되고 있다. SNCR은 환원제인 우레아나 암모니아를 연소로에 직접 주입하여 질소산화물을 제거하는 방법으로 최적의 온도영역은 870-980°C로 알려져 있다. 암모니아를 환원제로 사용할 경우 아래의 두 반응이 지배적으로 일어난다.



우레아를 환원제로 사용한 경우의 총괄반응식은 다음과 같다.

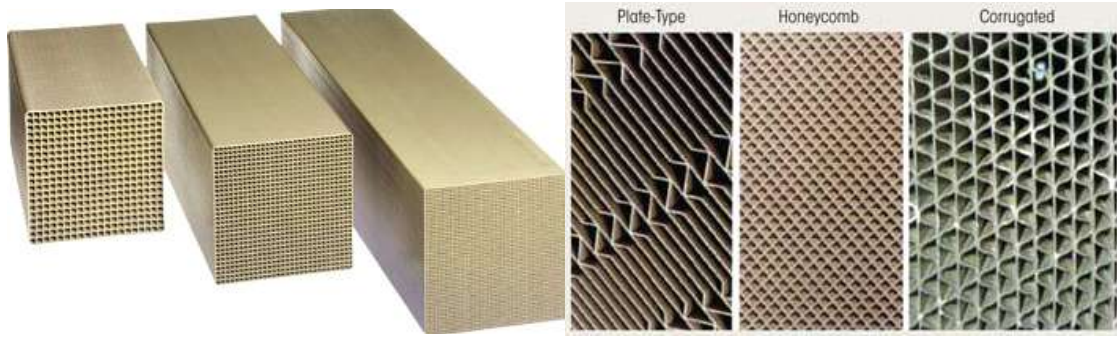


SNCR은 촉매를 사용하지 않기 때문에 장치비와 운영비가 SCR에 비해 작게 소요되는 장점이 있다. 그러나 질소산화물 제거효율이 약 50% 정도로 낮은 단점이 있다. 반응 효율에 지배적인 변수는 조업온도, NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> molar ratio, 암모니아와 배가스의 혼합 및 체류시간이다.



[그림 5-1] SNCR 공정 개념도 (출처 : [www.epa.gov](http://www.epa.gov))

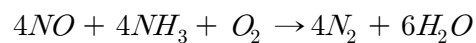
SCR 공정은 이미 상용화되어 있는 기술로 대부분의 고정 배출원 발생 질소산화물 제거 장치로 적용되고 있다. SNCR에 비해서는 장치비와 운영비가 많이 들지만 상대적으로 낮은 온도인 350°C 전후에서 운전되고 있다. 촉매성분에 따라 최적 조업온도가 다르게 나타나고 사용되는 환원제도 다르다. SCR 공정은 일반적으로 75%이상의 탈질 효율을 보인다. 대부분 고정원에서는 하니컴 형태의 지지체에 촉매를 코팅(washcoat)하여 사용하거나 촉매 자체를 하니컴 형태로 제조하여 사용하고 있다. 적절한 촉매와 조업 조건을 잘 설정할 경우 높은 먼지 농도인 50g/m<sup>3</sup> 에서도 94% 이상의 탈질 효율을 보이는 것으로 알려져 있다.



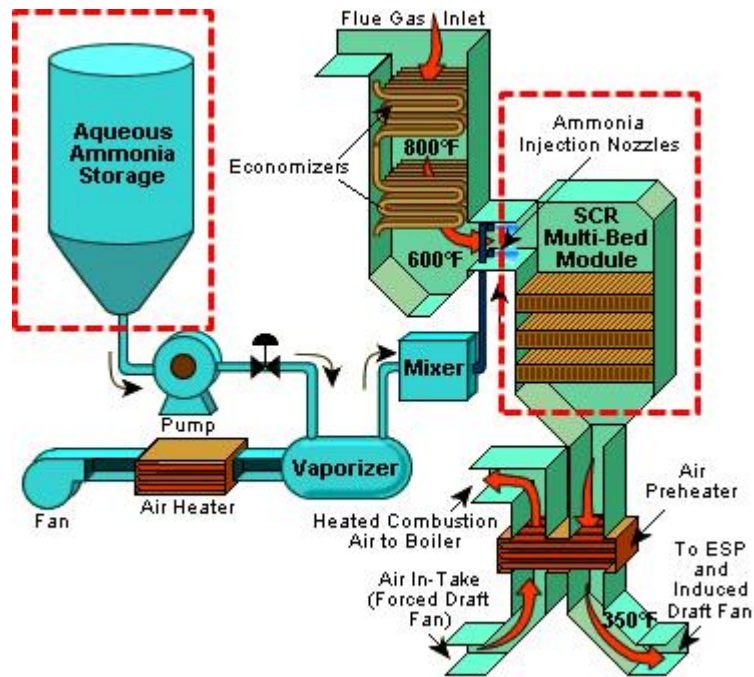
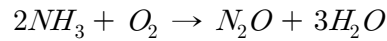
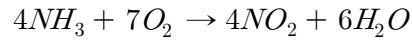
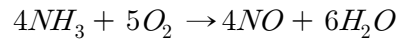
[그림 5-2] 하니컴 및 각 지지체의 구조.

(출처 : Johnson Matthey Stational Emissions Control, [www.jmsec.com](http://www.jmsec.com))

SCR 반응에 사용되는 환원제에 따라 공정을 분류할 수 있는데 환원제로 탄화수소(hydrocarbon)를 사용하는 HC-SCR, 수소(hydrogen)를 사용하는 H<sub>2</sub>-SCR, 암모니아를 사용하는 NH<sub>3</sub>-SCR로 구분할 수 있다. 암모니아를 환원제로 사용할 경우 누출(NH<sub>3</sub> slip) 문제가 발생할 수 있기 때문에 탄화수소나 수소를 환원제로 이용하는 촉매 개발이 진행되고 있으나 탈질 효율 측면에서 NH<sub>3</sub>-SCR이 가장 우수하기 때문에 대부분의 고정원에서 NH<sub>3</sub>-SCR 공정을 채택하고 있으며 일반적으로 SCR이라 함은 NH<sub>3</sub>-SCR을 의미한다. 상용적으로 가장 널리 사용되는 촉매는 VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매로 250-400°C 온도범위에서 높은 탈질 효율을 보이며 배가스내 함유된 수분과 황산화물에 의한 활성저하가 작은 것으로 알려져 있다. 환원제로 공급되는 암모니아는 liquefied ammonia, ammonium carbamate, urea dissolved in water, solid urea 등 여러 종류가 사용되고 있다. SCR 반응은 SNCR과 동일한 총괄 반응식으로 표현할 수 있다.

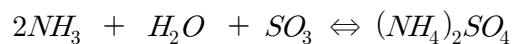
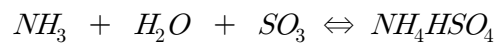


위의 반응식과 같이 산소가 있는 조건에서 반응이 가속된다. 또한 NO와 NH<sub>3</sub>가 1:1로 반응하기 때문에 NO/NH<sub>3</sub> 몰비는 1.0이 최적조건이며 공정에 따라 달라지지만 암모니아 누출(NH<sub>3</sub> slip)을 억제하기 위하여 일반적으로 1.0이하의 몰비에서 조업된다. 반응경로는 암모니아가 촉매의 활성점에 흡착된 후 연소가스로부터 촉매상에 흡착된 질소산화물과 반응하여 무해한 질소와 물로 전환되는 것으로 알려져 있다. 환원제로 사용되는 암모니아는 촉매상에서 산소와 반응하여 직접산화반응을 일으킬 수도 있다. 이 경우 암모니아가 산화되어 NO, NO<sub>x</sub> 및 N<sub>2</sub>O와 같은 질소산화물을 발생할 수가 있어 전체 공정에 효율을 크게 감소시킨다.



[그림 5-3] SCR 공정 개념도 (출처 : www.epa.gov)

NH<sub>3</sub>-SCR의 단점은 탈질효율은 우수하나 환원제로 사용되는 암모니아가 독성과 부식성이 있어 누출을 피해야 한다는 것이다. 또한 암모니아는 SO<sub>3</sub>와 반응하여 ammonium sulfate로 생성될 수 있다. 이러한 ammonium sulfate는 점착력이 높고 부식성이 강하기 때문에 촉매층 후단의 장비를 부식시킬 수 있다.



SO<sub>3</sub>의 농도는 배기가스에 포함된 SO<sub>2</sub> 농도에 0.7%가 연소로에서 발생하고 SCR 촉매의 산화력에 의해 촉매 반응 시 주입되는 SO<sub>2</sub> 농도의 0.5-1.0%는 촉매에 의하여 발생한다. 따라서 촉매상에서 SO<sub>2</sub>가 SO<sub>3</sub>로 산화되는 것을 방지하여야 한다. VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 경우 바나듐 함량을 증가시킬수록 촉매 활성이 증가하는 하나 SO<sub>2</sub>에서 SO<sub>3</sub>로의 산화력 역시 증가하기 때문에 배기가스에 황산화물이 포함된 경우

SCR 촉매의 SO<sub>2</sub> 산화율을 1% 이하로 제한하고 있다.

환경 시장에서 가장 거대한 수요처로 부각되고 있는 나라가 중국이다. 질소산화물 제거 촉매, 장치 시장 역시 중국이 가장 큰 수요처이다. 중국의 오염물질 규제대상에 포함된 질소산화물을 처리하는 탈질시장은 질소산화물 배출 표준, 탈질 전기세 보조금정책 등 정부의 배출 규제 강화 및 가격정책 추진 등에 힘입어, 그 규모가 1,900억 위안(한화 약 32조6천억 원) 이상일 것으로 추정되고 있다[정지현 외 “중국 환경시장 분야별 특징 및 지역별 협력방안” 대외경제정책연구원 연구보고서 2015.12]. 중국 환경시장 진출은 우리나라에 해를 끼치는 대기오염물 제거와 동시에 국익을 창출할 수 있는 1석2조의 기회가 될 수 있다.